PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 4. 15. Februar 1915. Redaktionsschluß für No. 5 am 27. Februar 1915. 16. Jahrgang.

INHALT:

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.
F. L. Kohlrausch. S. 41.

Originalmitteilungen:
A. Schidlof u. A. Karpowicz, Über die Veränderlichkeit der Massen kleiner Quecksilberkügelchen, die in einem Gase in Bewegung gehalten werden. S. 42.
G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zur Frage der isotopen Elemente. (Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von K. Fajans.) S. 45.
G. v. Hevesy, Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen. S. 52.
R. Seeliger, Über die Emissionsbedingungen einiger Bandenspektra des Stickstoffs und Kohlenstoffs. S. 55.
B. Beckman, Über den Einfluß von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle nach einer Theorie von E. Grüneisen. S. 59.

Besprechungen:
O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. S. 62.

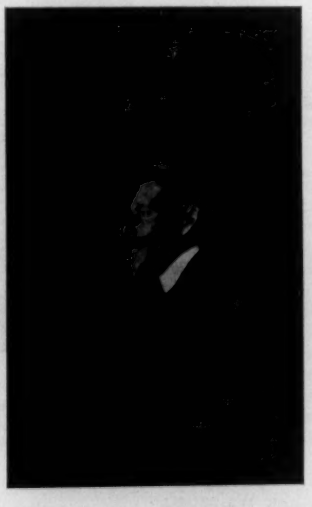
Personalien. S. 64.

Anzeigen. S. 64.

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.

F. L. Kohlrausch (Freiberg).

In den verlustreichen Kämpfen um La Bassée in Nordfrankreich fiel bei einem Sturmangriff auf einen Schützengraben gegen Engländer und Hindus am 30. Oktober als Pionier-Reserveoffizier F. L. Kohlrausch.



F. L. Kohlrausch

Geboren am 16. Juli 1879 als Sohn des Justizrates Kohlrausch zu Hannover widmete er sich nach Absolvierung des Gymnasiums zu Hannover dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik in Göttingen und Rostock. Hier promovierte er im Jahre 1904 auf Grund einer Arbeit: „Untersuchungen über innere Wärmeleitung und elektrisches Leitvermögen von Flüssigkeiten". In den nächsten Jahren war er am physikalischen Institut der Universität Rostock als Assistent tätig, bis er 1907 einem Ruf als Dozent für mathematische Physik an das Telegraphen-Versuchs-Amt nach Berlin folgte. Noch im selben Jahre wurde er wissenschaftlicher Beirat der Radiogen-Gesellschaft und hat hier zur praktischen Ausgestaltung und zur Verbreitung der verschiedenen Radium-Heil-Methoden mit unermüdlichem Eifer und großem Geschick gewirkt. Dank seiner Erfolge erhielt er bald die Stelle eines leitenden Direktors der schweizerischen Radiogen-Gesellschaft, und als sich daraus im Jahre 1910 die Allgemeine Radium-Aktien-Gesellschaft Amsterdam entwickelte, wurde er deren technischer Direktor. Seine Schriften und Vorträge über Radiumheilmethoden machten ihn in weiten Kreisen bekannt, so daß er im September 1913 als Professor für Radiumkunde an die Bergakademie in Freiberg i. Sa. berufen wurde. Seine großen Erfahrungen auf dem Gebiete der praktischen Radiumkunde sollten hier auch der weiteren Nutzbarmachung der Radiumquellen Sachsens zugute kommen. Nun hat er auf andere Weise seinem Vaterlande dienen können. M. Reich.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Veränderlichkeit der Massen kleiner Quecksilberkügelchen, die in einem Gase in Bewegung gehalten werden.

Von A. Schidlof und A. Karpowicz.

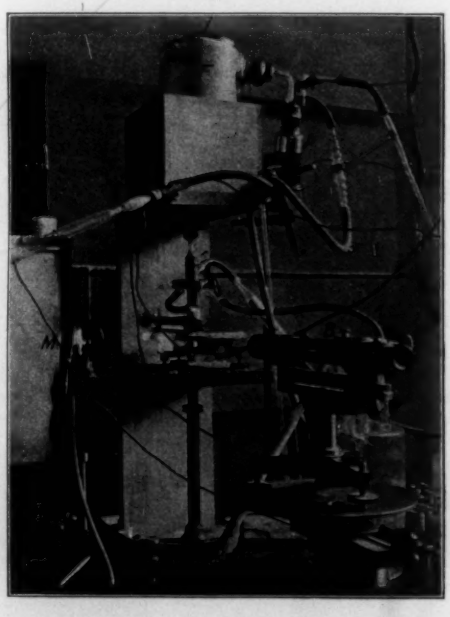
Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden im physikalischen Institut der Universität Genf im Laufe des Wintersemesters 1913/14 und des Sommersemesters 1914 ausgeführt. Ein vollständiger Bericht kann erst später an anderer Stelle erscheinen. Da aber Herr Professor F. Ehrenhaft durch eine von uns in den Comptes rendus[1]) veröffentlichte Notiz veranlaßt wurde, in dieser Zeitschrift gewisse von uns beobachtete Tatsachen in Zweifel zu ziehen[2]), so sehen wir uns gezwungen, einige unserer Resultate schon jetzt der Öffentlichkeit zu übergeben.

1. Mit Hilfe des in nebenstehender Abbildung ersichtlichen Apparates suchten wir die kleinsten von winzigen Quecksilbertröpfchen aufgefangenen oder abgegebenen Elektrizitätsmengen zu bestimmen. Unser Apparat bestand im wesentlichen aus dem eisernen Plattenkondensator C, der mit der darüber gestellten Glasflasche F luftdicht verbunden ist. In die Glasflasche wurde mit Hilfe des gläsernen Zerstäubers P zerstäubtes Quecksilber gebracht, wobei einige Tröpfchen durch eine winzige Öffnung der oberen Kondensatorplatte in den zwischen den beiden Stahlplatten befindlichen Gasraum gelangten. Durch ein seitliches Fenster wurden nun mit Hilfe des Kondensors K (ein photographisches Objektiv) die Lichtstrahlen einer mit einem Wechselstrom von 40 Amp. beschickten Bogenlampe auf die Tröpfchen konzentriert. Durch abwechselndes Ein- und Ausschalten eines elektrischen Feldes gelang es leicht ein einzelnes Tröpfchen zu isolieren, an dem die Beobachtungen vorgenommen wurden. Das Prinzip dieser Messungen dürfte gegenwärtig genügend bekannt sein, so daß eine ausführliche Beschreibung überflüssig erscheint.

Es möge nur noch erwähnt werden, daß die Strahlen der Bogenlampe durch einen 60 cm langen und ca. 50 l enthaltenden Wassertrog gingen, und daß die Belichtung mittels des Momentverschlusses M unterbrochen werden konnte.

Die kreisförmigen Stahlplatten des Kondensators C hatten einen Durchmesser von 10 cm und einen Abstand von 0,5 cm. Dem Abstande zwischen den beiden Kreuzfäden des Beobachtungsfernrohres B entsprach eine Fallstrecke von 0,285 cm. Die Vergrößerung war bei allen Versuchen die gleiche, da die Einstellung durch mikrometrisches Verschieben des Fernrohres erzielt wurde.

Von Anfang an bemerkten wir die für unseren Zweck sehr störende Erscheinung, daß die Masse eines Quecksilbertröpfchens während der Dauer der Beobachtungen nie konstant blieb, sondern fortwährend abnahm. Die



Geschwindigkeit der Abnahme war nicht immer die gleiche. Dadurch, daß man das Teilchen möglichst im Finstern hielt, konnte man den Effekt zwar nicht verhindern aber doch verringern. Setzte man das Tröpfchen einer ununterbrochenen Einwirkung der Lichtstrahlen aus, so verlief die Erscheinung ziemlich regelmäßig und verhältnismäßig rasch, wie dies durch die von uns in den Comptes rendus veröffentlichten Kurven dargestellt wird.

Aus einer Reihe von Beobachtungen an 53 verschiedenen Tröpfchen[1]) seien zwei beliebige herausgegriffen, von denen die eine sich auf ein relativ großes, die zweite auf ein ziemlich kleines Tröpfchen bezieht:

1) A. Schidlof und A. Karpowicz, C. R. 158, 1992, 1914.

2) F. Ehrenhaft, diese Zeitschr. 15, 955, 1914.

1) Es wurden im ganzen an mehr als hundert Tröpfchen Beobachtungen gemacht.

Beobachtung Nr. 33. 18. III. 1914.
Temperatur 17°. Luftdruck 722 mm. Batteriespannung 268,3 Volt. Negativ geladener Tropfen.

Zeit in Minuten (von Anfang des Versuchs an gemessen)	Falldauer*) (Sekunden)	Steigdauer*) (Sekunden)	Anmerkungen
0,0	6,5	—	
0,3	—	1,3	
0,5	6,3	—	
0,7	—	1,1	
1,0	6,4	—	
1,3	—	1,2	
1,5	6,5	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
1,7	—	1,4	
1,9	6,7	—	
2,1	—	1,4	
2,4	6,8	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
2,7	—	2,4	
2,9	6,7	—	
3,1	—	2,5	
3,3	6,9	—	
3,6	—	2,5	
3,8	6,8	—	
4,0	—	2,4	
4,3	6,9	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
4,5	—	3,3	
4,8	7,0	—	
5,0	—	3,4	
5,2	7,1	—	
5,5	—	3,5	
5,8	7,1	—	
6,0	—	3,1	
6,2	7,5	—	
6,4	—	3,5	
6,6	7,4	—	
6,9	—	3,3	
7,1	7,4	—	
8,0	7,5	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
8,3	—	4,0	
8,5	7,5	—	
8,7	—	3,9	
9,2	7,7	—	Spontane Ladungsänderg.
9,6	—	4,7	
10,0	7,8	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
10,5	—	13,6	
10,9	8,1	—	
11,3	—	13,0	
11,6	8,2	—	
11,9	—	12,9	
12,2	8,4	—	
12,8	—	11,9	
13,1	8,4	—	
13,5	—	11,1	
14,2	8,7	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
14,7	—	15,6	
15,0	9,0	—	
15,4	—	14,7	
15,8	9,0	—	
16,1	—	14,0	
16,5	9,1	—	
16,9	—	13,2	
17,3	9,2	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
17,8	—	13,0	
18,4	9,4	—	
18,7	—	9,3	
19,0	9,5	—	
19,5	—	9,0	
19,8	9,5	—	
20,1	—	8,6	
20,5	9,7	—	
20,8	—	8,9	
21,3	9,8	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
21,7	—	10,8	
22,1	10,1	—	
22,5	—	10,4	
22,8	10,1	—	
23,1	—	10,5	
23,5	10,2	—	
23,9	—	10,0	
24,2	10,6	—	
24,5	—	10,0	
24,9	10,2	—	
25,3	—	9,9	
25,8	10,4	—	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
26,1	—	13,0	
26,5	11,0	—	
26,8	—	12,6	
27,3	10,7	—	

*) Die Falldauer wurde bei Kurzschließen des Kondensators, die Steigdauer beim Anlegen der für jede Beobachtung angegebenen Batteriespannung beobachtet.

Beobachtung Nr. 36. 5. V. 1914.
Temperatur 18,5°. Luftdruck 728,5 mm. Batteriespannung 98,7 Volt.

Zeit in Minuten (von Anfang des Versuchs an gemessen)	Falldauer (Sekunden)	Steigdauer (Sekunden)	Anmerkungen
0,0	40,6	—	
0,9	—	27,0	
1,8	43,8	—	
2,3	—	26,2	
2,9	45,4	—	
3,5	—	24,6	
4,7	42,6	—	
5,2	—	22,4	Ladungsänderung, durch Röntgenstrahlen bewirkt.
6,7	49,0	—	
8,2	—	87,2	
9,2	49,4	—	
10,2	—	77,4	
11,1	51,0	—	
12,2	—	63,8	

Es ist zu beachten, daß wir bei den hier angegebenen Experimenten die Masse des beobachteten Teilchens möglichst konstant zu halten strebten. Zu diesem Zwecke wurde das Tröpfchen nach Möglichkeit vor dem Lichte geschützt.

In vielen Fällen beobachteten wir in den gleichen Zeiträumen eine noch raschere Abnahme der Fallgeschwindigkeit als in den oben angegebenen Versuchen; in manchen Fällen erfolgte die Abnahme langsamer; doch haben wir niemals Zunahme oder auch nur Konstanz der Fallgeschwindigkeit beobachten können.

Einer beständigen Zunahme der Falldauer entspricht anderseits stets eine gleichzeitige Abnahme der Steigdauer, die nicht auf Ladungsänderungen zurückgeführt werden kann, da solche fast nie spontan, sondern meist bloß nach erfolgter Ionisierung des Gases durch Röntgenstrahlen eintraten und sich dann durch eine viel größere und sprunghafte Änderung — und zwar meistens durch eine Zunahme — der Steigdauer bemerkbar machten.

Die beobachtete Erscheinung läßt sich somit bloß durch eine fortwährende Abnahme der Masse der beobachteten Teilchen erklären.

2. Es kann ferner kein Zweifel bestehen, daß die in dem Kondensator befindlichen Tröpfchen chemisch reine Quecksilberkügelchen waren. Vor jedem Versuche wurde der Kondensator sorgfältig gereinigt, der ganze Apparat ausgepumpt und mit staubfreier Luft gefüllt, so daß wir unbedenklich behaupten können, mit einem gut bekannten Material gearbeitet zu haben.

Wir haben in dem gleichen Kondensator auch mit Öltröpfchen Experimente angestellt[1]) und haben in diesem Falle stets konstante und mit den von Millikan[2]) angegebenen gut übereinstimmende Werte gefunden.

Übrigens ist es uns gelungen, die für kleinere und schwach geladene Quecksilberkügelchen beobachteten Daten zur Berechnung der elektrischen Elementarladung zu verwerten. Störend wirkt bei diesen Versuchen die bei kleinen Teilchen sehr merkliche Brownsche Bewegung, deren Effekt nur durch eine große Zahl von Beobachtungen eliminiert werden kann. Nun ist es uns aber selten geglückt, die an einem und demselben Tröpfchen vorgenommenen Bestimmungen über mehr als eine halbe Stunde auszudehnen, so daß die Zahl der Einzelbeobachtungen, namentlich bei sehr kleinen Tröpfchen, allzu gering ist. Überdies beziehen sich die verschiedenen an demselben Tröpfchen vorgenommenen Bestimmungen infolge der unaufhörlichen Massenänderung jedesmal auf einen anderen Wert des Halbmessers. Doch erlaubt gerade dieser Umstand die Bildung von Mittelwerten aus Beobachtungen an verschiedenen Tröpfchen von gleichem Halbmesser, sobald nur die Bestimmungen an einer genügend großen Zahl von Tröpfchen vorgenommen sind.

Wir hatten sogar befürchtet, selbst bei Bildung von Mittelwerten keine brauchbaren Resultate errechnen zu können. Doch hat sich gezeigt, daß man für schwach geladene Teilchen den Wert der Elementarladung mit einiger Genauigkeit unter Zuhilfenahme geeigneter Korrektionsformeln feststellen kann.

Da diese Frage aber den Gegenstand einer späteren Publikation bilden soll, so wollen wir uns hier auf die Angabe der Größe unserer Quecksilberkügelchen beschränken, von denen die kleinsten die Strecke von 0,285 cm in 50 bis 60 Sekunden zurücklegten.

Berechnet man die entsprechenden Halbmesser nach dem Widerstandsgesetze von Cunningham unter Zugrundelegung des Wertes $f = 0$, so ergibt sich ungefähr:

$$a = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Nun liegen die von Herrn Prof. Ehrenhaft[1]) nach dem gleichen Widerstandsgesetze berechneten Halbmesser zwischen

$$2{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ und } 8{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Da diese Werte der Größenordnung nach ungefähr richtig sein dürften, so fallen die Größen der von uns beobachteten Kügelchen in das von Herrn Prof. Ehrenhaft untersuchte Gebiet[2]).

Es sei übrigens bemerkt, daß das Cunninghamsche Gesetz auf so kleine Kügelchen überhaupt nicht anwendbar zu sein scheint.

Subelektronen konnten wir bei keinem einzigen Versuch beobachten. Allerdings ist die relativ kurze Dauer unserer Experimente eine sehr ungünstige Bedingung für das Aufsuchen dieser Erscheinung. Auch für die genaue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums scheint Quecksilber wegen der oben beschriebenen Eigenschaft kein geeignetes Material.

3. Nach einer Erklärung der Massenabnahme der von uns beobachteten Quecksilbertröpfchen suchend, kamen wir schließlich auf den Gedanken, daß das Quecksilber einfach verdampfe. Die Schwierigkeiten, die sich dieser Auffassung in den Weg stellten, haben wir nicht übersehen, doch schien uns diese Erklärung den beobachteten Tatsachen am besten zu entsprechen. Übrigens war die Erscheinung für uns eher störend als interessant.

Erst als die Versuche von Herrn Prof. Ehrenhaft, der völlig unveränderliche Quecksilberkügelchen beobachtet haben will, zu unserer Kenntnis gelangten, stellten wir uns die Frage, ob die gleiche Erscheinung auch in reinem, trockenem Stickstoff auftrete. Da dies der

1) Vgl. auch A. Schidlof und J. Murzynowska, C. R. 156, 304, 1913.
2) R. A. Millikan, diese Zeitschr. 14, 796, 1913.

1) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. Bd. CXXIII, Abt. IIa, S. 53, Januar 1914.
2) Wir machen diese Anmerkung, weil Herr Prof. Ehrenhaft behauptet, daß die von ihm beobachteten Quecksilberkügelchen von einer Größenordnung waren, die sich bei unserer Versuchsanordnung der Beobachtung entzogen hätte.

Fall war, zogen wir in den Comptes rendus die Aufmerksamkeit auf den Widerspruch zwischen unseren Beobachtungen und denen von Herrn Prof. Ehrenhaft, wobei wir das Gewicht auf die von uns beobachtete Tatsache und nicht auf die ganz nebensächliche Erklärung der Erscheinung durch eine Verdampfung legten.

Nun haben die von Herrn Prof. Ehrenhaft angeregten und von Herrn Dr. Schweiger ausgeführten Mikrophotographien ergeben, daß kleine, ruhende Quecksilbertröpfchen selbst bei sehr intensiver Bestrahlung ihr Volumen nicht ändern; somit wäre die Unrichtigkeit unserer Auffassung, daß es sich um eine Verdampfung handle, erwiesen, sofern dieser Versuch wirklich mit zerstäubtem Quecksilber angestellt wurde. Für diesen Fall sei versuchsweise nachfolgende Erklärung vorgeschlagen:

Durch die Gasreibung könnten von der Oberfläche des in einem Gase auf- und abbewegten Tröpfchens Teilchen losgelöst werden, so daß die Masse des Tröpfchens allmählich abnimmt. Bei Öltröpfchen ist die innere Reibung der Flüssigkeit zu groß, als daß eine merkliche Änderung der Masse selbst bei mehrstündiger Dauer der Beobachtungen eintreten könnte. Bei Verwendung von Quecksilber dagegen, dessen Reibungskoeffizient kaum 100 mal größer ist als der der Luft, wird das Tröpfchen nach und nach abgerieben. Die derzeit vorliegenden Daten geben leider keine genügenden Anhaltspunkte für die Erforschung der wahren Ursache dieser Erscheinung. Experimente, die möglicherweise zu einer Aufklärung führen werden, sind im Gange.

Der Einfluß einer intensiven Bestrahlung ließe sich aus den zuletzt gemachten Annahmen in einer den Beobachtungen entsprechenden Weise erklären, da die Erwärmung den Reibungskoeffizienten des Gases erhöht und den des Quecksilbers vermindert, so daß der Effekt, auch wenn er keine Verdampfungserscheinung, sondern eine Folge der Reibung ist, durch die Wärmewirkung der Lichtstrahlen vergrößert werden muß.

Welches immer aber die Ursache der beobachteten Tatsache sein mag, wir gelangen zu nachfolgender Schlußfolgerung:

Unsere Annahme, daß die im Gasraume schwebenden Quecksilberkügelchen unter dem Einfluß einer intensiven Bestrahlung verdampfen, ist durch den von Herrn Prof. Ehrenhaft angeregten Versuch möglicherweise widerlegt.

Dagegen ist die Massenabnahme kleiner Quecksilberteilchen, die in einem Gase auf und ab bewegt werden, eine Tatsache, die mit den von Herrn Prof. Ehrenhaft gemachten Beobachtungen in Widerspruch steht, da Herr Prof. Ehrenhaft ja ebenfalls Quecksilberkügelchen beobachtet haben will.

Die von uns geäußerten Bedenken gegen die Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes auf die im Quecksilberlichtbogen zerstäubten Partikelchen, sowie gegen die daraus gezogenen Folgerungen müssen solange aufrecht erhalten werden, als ein Beweis, daß die von Herrn Prof. Ehrenhaft beobachteten Kügelchen aus chemisch reinem Quecksilber bestanden, nicht erbracht ist.

Genf, Januar 1915.

(Eingegangen 16. Januar 1915.)

Zur Frage der isotopen Elemente.

(Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von K. Fajans.)

Von G. v. Hevesy und F. Paneth.

1. Das Thema der Diskussion.

Wir haben vor einiger Zeit durch elektrochemische Versuche gezeigt, daß man ebenso wie die Fällungsreaktionen auch das elektrochemische Verhalten der Isotopen am einfachsten so darstellen kann, daß man sie trotz ihrer thermodynamischen Verschiedenheit chemisch als ein und denselben Stoff betrachtet. Die hierdurch vorgeschlagene Erweiterung des Begriffs der chemischen Individualität ist zunächst bloß die einfachste Methode der Darstellung dieser neuen Erscheinungen, im Zusammenhang aber mit den auf Grundlage anderer Experimente entwickelten theoretischen Vorstellungen über die Konstitution der Atome[1]) schien sie uns gleichzeitig den Vorteil zu besitzen, deutlich zur Anschauung zu bringen, daß die chemische Natur nicht vom Energieinhalt oder der Masse, sondern in erster Linie vom Aufbau des Atoms abhängt.

Gegen unsere Darstellung hat K. Fajans[2]) Einwände erhoben; sofern sie bloß betonen, daß unser Vorschlag nicht der einzig mögliche ist, sondern daß man ein Gemisch von Isotopen auch als Mischung zweier verschiedener chemischer Substanzen von genau gleichen chemischen Eigenschaften betrachten kann, sind wir vollständig einverstanden; immerhin scheint uns

1) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911; A. van den Broek, diese Zeitschr. **14**, 32, 1913; N. Bohr. Phil. Mag. **26**, 1, 476 u. 857, 1913; H. G. J. Moseley ebenda **26**, 1024, 1913 u. **27**, 703, 1914.

2) Diese Zeitschr. **15**, 935, 1914.

unser Vorschlag zweckmäßiger zu sein. Jene Versuche und Überlegungen aber, durch die Fajans unseren Standpunkt als unzulässig darzustellen strebt, können wir durchaus nicht als stichhaltig anerkennen.

2. Die Beweisführung von Fajans und Kritik derselben.

Als Grundlage seiner Einwände verwendet Fajans die thermodynamische Verschiedenheit der Isotopen; der ausführliche, von M. Polányi für diese Verschiedenheit erbrachte geistvolle Beweis bestätigt unsere in der Anmerkung über das Gibbssche Paradoxon ausgesprochene Ansicht und bildet nicht die geringste Differenz mit unseren Anschauungen[1]). Fajans erklärt aber, daß unsere Auffassung, die Isotopen erscheinen chemisch als ein und dasselbe Element, mit der thermodynamischen Ungleichheit im Widerspruch stehe und kündigt einen Beweis für diese These an; diesen Beweis wollen wir uns nun näher betrachten.

Er führt zunächst einen Versuch über die Diffusion von Thorium *B* und Blei aus, der das Resultat ergibt, daß sich die Isotopen in ihrer osmotischen Betätigung nicht beeinflussen und daß sie sich freiwillig durch Diffusion mischen (vom Autor gesperrt[2]); daraus wird erstens geschlossen, daß man wegen der damit verbundenen Abnahme an freier Energie die Isotopen als thermodynamisch verschiedene Stoffe betrachten muß[3]) — was wir, wie erwähnt, durch eine ganz ähnliche Überlegung, nämlich bei Diffusion im Gaszustand, gezeigt haben —, zweitens aber, und dies ist etwas Neues, daß wegen der selbständigen osmotischen Betätigung der Isotopen Bleisuperoxyd gegenüber einer Radium *D*-Lösung keine definierte Potentialdifferenz besitzt[4]).

Es scheint uns, daß zu diesem Schluß nur eine rein thermodynamische Denkweise unter Vernachlässigung der kinetischen Vorstellungen führen kann; denn nicht nur Isotope, sondern auch Atome eines und desselben Stoffes beeinflussen einander in ihrer osmotischen Betätigung nicht[5]), und mischen sich freiwillig durch Diffusion. Dies folgt unmittelbar aus der Auffassung der Diffusion als Folge der Molekularbewegung[1]). Die Moleküle wandern nicht nur im Konzentrationsgefälle, sondern ihrer ungeordneten Bewegung entsprechend auch dagegen. Die Thermodynamik zeigt uns nur die Resultante, den Überschuß der in der einen Richtung wandernden Atome über die in der anderen Richtung diffundierenden, gibt also keinen Aufschluß über die Bewegung der einzelnen Atome; die kinetische Vorstellung dagegen lehrt, daß Moleküle eines einheitlichen Stoffes mit derselben Geschwindigkeit im eigenen Medium diffundieren, mit welcher sie in einem ganz fremden Medium diffundieren würden, wenn nur der Reibungswiderstand, auf den sie stoßen, gleich wäre; es ist dies der Fall, den für den Gaszustand zuerst Maxwell theoretisch behandelt und „Diffusion in sich selbst" genannt hat.

Es ist also, wie wir sehen, vollkommen unmöglich, aus der unabhängigen Diffusion irgendwelche Schlüsse auf die von uns behandelten elektrochemischen Fragen zu ziehen. Wenn Fajans argumentiert, daß wegen der selbständigen osmotischen Betätigung der Isotopen PbO_2 gegenüber einer *RaD*-Lösung keinen definierten Potentialsprung besitzen kann, könnte man genau mit demselben Recht folgern, daß dies auch bei PbO_2 in einer *Pb*-Lösung nicht der Fall sein kann, denn auch die *Pb*-Atome diffundieren vollständig selbständig und ungehindert voneinander.

Noch ausführlicher setzt Fajans an einer anderen Stelle[2]) seine Ansicht auseinander:

„Mit diesem Resultat (selbständige osmotische Betätigung und thermodynamische Verschiedenheit) läßt sich die von v. Hevesy und Paneth gegebene Deutung ihrer Versuche nicht vereinbaren. Nach diesen Autoren soll ja z. B. metallisches Radium *D*, in eine Bleilösung gebracht, einen bestimmten Potentialsprung geben. In Wirklichkeit ist ein solches System zunächst elektrochemisch undefiniert. Denn da in der Lösung keine Ionen des Radium *D* sich befinden, wird dieses Metall ein großes Bestreben haben in Lösung zu gehen, das nach dem Obigen durch die Anwesenheit der Bleiionen nicht beeinflußt wird. Das Radium *D* der Elektrode wird deshalb ein negatives Potential gegenüber der Lösung annehmen. Andererseits aber werden die Bleiionen der Lösung wegen der ursprünglichen Abwesenheit von Blei in dem Metall ein großes Bestreben haben sich zu entladen, was zu einer negativen Aufladung der Lösung gegenüber dem sich in kleiner Menge ausscheidenden Metall führt. Dieser Zustand kann natürlich nicht bestehen bleiben, und es entsteht ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, dessen

1) Wir möchten sogar noch hinzufügen, daß nicht nur Verschiedenheit der Masse, sondern sogar eine Differenz im Energieinhalt genügt, um zwei noch so ähnliche Stoffe stets thermodynamisch verschieden erscheinen zu lassen. Herr Dr. O. Stern machte uns gelegentlich darauf aufmerksam.

2) S. 936, 2. Spalte.

3) S. 937, 1. Spalte.

4) S. 938, 1. Spalte; S. 939, 2. Spalte.

5) Eine gegenseitige Behinderung ist nur in konzentrierteren Lösungen anzunehmen, wo sie jedenfalls auch bei Isotopen nachweisbar sein wird.

1) Auch Fajans spricht an einer Stelle (S. 936, 2. Spalte) von der kinetischen Theorie und sagt, daß von ihrem Standpunkt aus die Frage von vornherein entschieden ist; umso unverständlicher ist es uns, warum er dann seinen Versuch angestellt und aus dem unter allen Umständen zu erwartenden Resultat die folgenden Schlüsse gezogen hat; denn an der Richtigkeit der kinetischen Theorie wird heute doch wohl niemand mehr zweifeln.

2) S. 937, 1. Spalte.

Anode das metallische Radium *D* und Kathode das metallische Blei bildet."

Nach dem oben Gesagten wird es ohne weiteres verständlich sein, wenn wir behaupten, daß ganz derselbe Vorgang sich auch an einer Bleielektrode abspielt, die in eine Bleilösung taucht. Auch hier muß ein ununterbrochener Austausch von Atomen stattfinden, die vom Metall in Lösung gehen und sich aus der Lösung am Metall niederschlagen; dieser Austausch ist aber rein kinetisch und führt nicht, wie man nach der Darstellung von Fajans vermuten könnte, zu elektrischen Potentialdifferenzen, „die nicht bestehen bleiben können"; eine meßbare Potentialdifferenz wird sich erst gar nicht ausbilden, da wir nur den Mittelwert der kinetischen Geschehnisse beobachten und im anderen Falle, wenn der kinetische Austausch die Messungen beeinflussen würde, überhaupt niemals eine definierte Potentialdifferenz finden könnten. Die zwei von Fajans gedanklich und sprachlich getrennten Vorgänge verlaufen in der Natur ganz gleichzeitig und durcheinander, so daß es zu gar keiner Aufladung kommt. Wenn wir einen Stab von Radium *G* in eine Bleinitratlösung tauchen, wird selbstverständlich gleich im ersten Augenblick etwas *Pb* sich auf der Elektrode niederschlagen und etwas Radium *G* in Lösung gehen (bei welchem Vorgang mehr Atome beteiligt sind, hängt von der Konzentration der Lösung ab); ganz dasselbe wird aber auch der Fall sein, wenn wir eine Bleielektrode in eine Bleinitratlösung tauchen, auch hier wird momentan der Austausch beginnen

Der einzige Unterschied, auf den sich immer wieder alles beschränkt, besteht darin, daß im einen Fall die beiden Stoffe thermodynamisch verschieden, im andern thermodynamisch gleich sind, daß also in weiterer Folge der kinetische Austausch einmal mit Abnahme an freier Energie verbunden ist, das andere Mal nicht[1]). Es ergibt keinen Sinn, diesen Vorgang als elektrochemischen aufzufassen, wenn man, wie es Fajans ja tut, die Normalpotentiale der Isotopen als gleich annimmt; denn daraus folgt ja, daß bei allen elektrochemischen Vorgängen an der Einzelelektrode das isotope Atom genau dasselbe tut wie das gleichartige, daß sie, wie wir es ausdrückten, elektrochemisch vollständig „vertretbar" sind; denn die Normalpotentiale bestimmen im Sinne der Nernstschen Theorie eindeutig das elektrochemische Geschehen an den Elektroden. Die Potentialdifferenz wird dadurch gar nicht geändert, daß beim kinetischen Austausch die freie Energie in dem einen Falle abnimmt; wir können nicht einsehen, wieso daraus „unmittelbar folgt, daß ein Metall A gegen die Lösung der Ionen des mit ihm isotopen Elementes B keine bestimmte Potentialdifferenz hat"[2]). — Bei nicht isotopen Elementen, z. B. Zink in einer Kadmiumlösung, zeigt der Potentialsprung deshalb einen „Gang", weil infolge der verschiedenen Lösungstensionen sich mehr *Zn* löst, als sich von *Cd* loslösen würde; wieso Fajans aber bei Gleichheit der Lösungstensionen einen Potentialgang erwarten kann (siehe weiter unten seine Deutung unserer Versuche), verstehen wir nicht.

3. Experimenteller Beweis, daß der Potentialsprung eines Elements gegen die Lösung seines Isotopen vollkommen definiert ist.

Um die Behauptung von Fajans nicht nur durch theoretische Überlegungen, sondern auch durch das Experiment zu widerlegen, führten wir folgende Versuche aus: Wir maßen nach der Kompensationsmethode die elektromotorische Kraft der Kette:

$$Hg \,|\, \underset{\text{ges.}}{Hg_2Cl_2},\ \underset{1\text{ norm.}}{KCl} \,|\, \underset{^1/_{1000}\text{ norm.}}{HNO_3} \,|\, \underbrace{\underset{^1/_{1000}\text{ norm.}}{Pb(NO_3)_2},\ \underset{^1/_{1000}\text{ norm.}}{HNO_3},\ \underset{\text{ges.}}{PbO_2}}_{+} \,|\, PbO_2 \,|\, (Pt)$$

wobei wir den Wert $E_{Hg} = 0{,}9175$ fanden. — Sodann wurde die durch eine horizontale Klammer bezeichnete Lösung möglichst rasch ersetzt durch eine andere, die an Stelle des $Pb(NO_3)_2$ das Nitrat von *RaG*[1]) enthielt und statt mit PbO_2 mit $RaGO_2$ gesättigt war. Schon die erste Messung, die 2—3 Sekunden nach Einsetzen der neuen Lösung vorgenommen wurde, ergab wieder denselben Wert (die Fehlergrenze unserer Messung betrug $+0{,}01$ Millivolt, wie sich aus den Verschiebungen am Kompensationsapparat, die ein Steigen bzw. Sinken des Quecksilbermeniskus

1) Das bleifreie *RaG* verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. Otto Hönigschmid, dem es mit Frl. Dr. St. Horovitz gelungen ist, aus einer aus Deutsch-Ostafrika (Morogoro) stammenden Pechblende ein Bleiisotop vom Atomgewicht 226,0 abzuscheiden, welche Zahl von der Theorie von Rutherford und Soddy für das Atomgewicht des Endprodukts der Radiumzerfallsreihe gefordert wird ($226{,}0 - 5 \cdot 4{,}0 = 206{,}0$).

1) Fajans bemerkt, wir „geben zu, daß von diesem allgemeinsten Standpunkt aus isotope Elemente nicht identisch sind". Wir haben dies weniger „zugegeben" als konstatiert; die thermodynamische Verschiedenheit ist bei Verschiedenheit des Atomgewichts ja etwas ganz Selbstverständliches und die Isotopen würden ohne Bestehen dieser Verschiedenheit aufhören, ein Problem für die physikalische Chemie darzustellen. Der Zweck unserer Arbeit war ja eben die Prüfung der elektrochemischen Vertretbarkeit bei thermodynamischer Verschiedenheit.

2) S. 938, 1. Spalte.

im Kapillarelektrometer bewirkten, erkennen ließ); dieser Wert blieb bei einer Fortsetzung der Messung von 5 zu 5 Sekunden vollständig unverändert. Ein analoger Versuch wurde auch mit $RaGO_2$ ausgeführt, das erst in eine RaG-Lösung und dann in eine entsprechende Bleilösung getaucht wurde; auch hier ergab sich in beiden Fällen innerhalb der Versuchsgenauigkeit von + 0,01 Millivolt vollständig dasselbe Potential[1]).

Fajans ist der Ansicht, daß ein Metall gegen die Lösung seiner Isotopen „ebensowenig eine bestimmte Potentialdifferenz hat, wie metallisches Zink gegen eine Kadmiumlösung“[2]), und daß zum mindesten der Austausch in einer „sehr dünnen äußeren Schicht des Metalles“[3]) stattfinden muß, wenn die Potentialdifferenz definiert sein soll. Nun läßt sich aber zeigen, daß während einiger Sekunden nur ein minimaler Bruchteil der obersten Molekularschicht ausgetauscht wird[4]), daß das Potential also nicht erst infolge dieses Austausches definiert sein kann. Wir glauben nicht, daß nach diesem Versuch noch irgendjemand zweifeln kann, daß das Potential eines Metalls gegen die Lösung seines Isotopen elektrochemisch vollständig definiert ist[5]), was uns aber — wir wiederholen es — auch theoretisch mit Notwendigkeit aus der von Fajans gemachten Annahme der Gleichheit der Normalpotentiale zu folgen scheint.

Daß für die Gleichwertigkeit einer $RaDO_2$-Elektrode mit einer PbO_2-Elektrode, die wir in der früheren Arbeit gefunden haben, der geringe Austausch an der Oberfläche bestimmend sei, machen schon die Versuche von Koenigsberger und Müller[1]) sehr unwahrscheinlich, die speziell bei Bleisuperoxydelektroden zeigten, daß eine Schicht von acht Molekülen Dicke notwendig ist, um das PbO_2-Potential zu geben. Übrigens scheint uns die von Fajans in diesem Zusammenhang geäußerte Meinung, daß für die definierte Potentialbildung der Austausch nur in einer sehr dünnen äußeren Schicht des Metalls stattzufinden braucht, mit dem Grundgedanken seiner Überlegungen im Widerspruch zu stehen, daß Definiertheit des Potentials an Konstanz der freien Energie gebunden ist; mit dieser Behauptung steht und fällt ja seine Argumentation, daß Isotope einander nicht ebenso vertreten können, wie Atome eines thermodynamisch einheitlichen Stoffes, und der an dieser einen Stelle eingenommene mittlere Standpunkt, daß wenigstens ein teilweiser Austausch, eine Annäherung an thermodynamisches Gleichgewicht notwendig sei, erscheint uns rein willkürlich.

4. Die Deutung unserer Versuche durch Fajans.

Den auf den osmotischen Versuch gestützten Beweis von Fajans, daß mit thermodynamischer Verschiedenheit nicht vollständige elektrochemische Vertretbarkeit verbunden sein kann[2]), halten wir demnach aus theoretischen und experimentellen Gründen für verfehlt. Zwischen den beiden Fällen Blei in Bleinitratlösung und Radium D in Bleinitratlösung besteht der Unterschied, daß der kinetische Austausch in letzterem Falle mit einer Abnahme an freier Energie verbunden ist, und in ersterem nicht. Es tauschen sich aber bei beiden Vorgängen in der Zeiteinheit die gleiche Zahl von Atomen und entsprechend auch von elektrischen Ladungen aus und beide Vorgänge gehen darum bei konstantem und definiertem Potential vor sich, elektrochemisch besteht also gar kein Unterschied.

Unsere Antwort auf die Deutung, die Fajans unseren Versuchen gibt, ist nach dem Gesagten wohl ohne weiteres klar. Bei den Experimenten über die Zersetzungsspannung von Radioelementen zeigt er bloß, daß die Auffassung der Isotopen als zweier auch elektrochemisch verschiedener Stoffe ebenso zum Ziel führt. Selbstverständlich, da wir ja jederzeit auch Atome eines einheitlichen Stoffes gedanklich in

1) Zwei Bleisuperoxydelektroden zeigen untereinander meist geringe Verschiedenheiten, und dies ist der Grund, warum wir zur Entscheidung, ob die Potentialdifferenz eines Elements gegen die Lösung seines Isotopen definiert ist, nicht die Elektroden, sondern die Lösungen austauschten, da sich diese leicht vollkommen gleich herstellen lassen. Durch sorgfältige Einhaltung konstanter Bedingungen bei der elektrolytischen Abscheidung gelang es uns übrigens, mehrere Superoxydelektroden von Blei und RaG zu erhalten, die sich um weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ Volt unterschieden; dies bildet also die Grenze, bis zu welcher die Gleichheit der Normalpotentiale der beiden Isotopen bereits als direkt geprüft gelten kann. (Z. Klemensiewicz [Comptes rendus 158, 1899, 1914] schloß aus seinen Ausschüttelungsversuchen, daß die Differenz bei ThB und Blei kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ Volt sein müsse.)

2) S. 936, 1. Spalte.

3) S. 938, 1. Spalte.

4) Zum Austausch einer ganzen Molekularschicht sind unter denselben Versuchsbedingungen wie oben etwa 10^{10} erforderlich; vgl. eine in dieser Zeitschrift (16, 52, 1915) erscheinende Mitteilung von G. v. Hevesy.

5) Als Undefiniertheit einer Potentialdifferenz bezeichnen wir ebenso wie Fajans den Fall, daß sich beim Eintauchen der Elektrode in die Lösung an die momentane Ausbildung der elektrischen Doppelschicht noch ein langsamer verlaufender elektrochemischer Vorgang anschließt, so daß die „Einstellung des konstanten Elektrodenpotentials einige Zeit erfordert“.

1) Diese Zeitschr. **6**, 849, 1905 und **12**, 606, 1911.

2) Sie könnte natürlich, wie oben schon erwähnt, nicht vorhanden sein, wenn aus der thermodynamischen Verschiedenheit eine Verschiedenheit der Normalpotentiale gefolgert würde; Fajans nimmt aber ausdrücklich Gleichheit des Normalpotentials an.

zwei verschiedene Gruppen zerlegen können. Alles, was er über die verringerte Zersetzungsspannung des durch Isotopen verdünnten Metalls sagt, läßt sich darauf zurückführen. Wenn aber zwei Darstellungsweisen gleich zulässig sind, wird man in der Regel wohl die einfachere wählen; wir kommen am Schluß unserer Arbeit noch auf diesen Punkt zu sprechen.

Bei der Besprechung der Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung hält Fajans es für „verfrüht, eine erschöpfende Erklärung zu versuchen"; wir haben bereits in unserer Abhandlung betont, daß wir auf diesen Punkt noch zurückzukommen hoffen, da er auch nach unserer Ansicht noch nicht genügend geklärt ist. Doch läßt sich bereits so viel sagen, daß unsere Experimente dafür sprechen, daß auch hier Isotope einander elektrochemisch völlig ersetzen können. Die Unklarheiten, die diesem Gebiet noch anhaften, haben nichts mit der Isotopenfrage zu tun, sondern liegen an der mangelhaften theoretischen Durchsichtigkeit dieses Vorganges[1]); aus diesem Grunde betrachten auch wir diese Versuche als weniger beweisend.

Bei unserer dritten Versuchsreihe, der direkten Messung einer $RaDO_2$-Kette, weist Fajans unsere Deutung deswegen zurück, weil PbO_2 „wegen der selbständigen osmotischen Betätigung der Isotopen" gegenüber einer RaD-Lösung keine definierte Potentialdifferenz zeigen könne. Wie wenig stichhaltig diese theoretischen Erwägungen sind, haben wir schon ausführlich auseinandergesetzt; hier möchten wir nur darauf hinweisen, daß auch eine von uns beschriebene experimentelle Tatsache, die Fajans zugunsten seiner Theorie deuten möchte, mit ihr nichts zu tun hat. Wir fanden, daß das Potential von $RaDO_2$ sich nicht sofort einstellt; Fajans möchte dies so auffassen, daß erst nachdem ein Austausch zwischen RaD und Bleiatomen stattgefunden hat, der Potentialsprung definiert ist. Wir deuteten es so, daß die äußerst starke Radioaktivität der Elektrode infolge irgendwelcher chemischer Veränderungen eine Störung bewirkt. Da wir inzwischen in die Lage kamen, mit Radium G, das so gut wie inaktiv ist, analoge Versuche zu machen — neben den oben beschriebenen auch Experimente mit einem Stab aus metallischem RaG in einer Bleinitratlösung — und diese Störung hier nicht beobachteten, halten wir unsere Deutung nach wie vor für wahrscheinlich, die von Fajans jedenfalls für widerlegt.

Wir möchten auch noch einmal auf jenen Passus in unserer Abhandlung hinweisen, wo wir betonen, daß die Unterscheidung zwischen Gravitations- und Elektroneneigenschaften nur in Grenzfällen scharf durchführbar ist. Alle chemischen Reaktionen und auch die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden bilden einen solchen Grenzfall, wo nur die Atomhülle, nicht die Atommasse von Einfluß ist[1]); auf der anderen Seite stehen das Atomgewicht und die anderen Eigenschaften, die in erster Linie vom Kern abhängen. Als ein typisches Beispiel des Übergangs können wir die Diffusion in Flüssigkeiten betrachten, die bei den schweren Radioelementen praktisch von der Masse unabhängig ist und nur vom Radius bestimmt wird; gäbe es dagegen Wasserstoffisotopen mit merklich verschiedenem Atomgewicht, so würde eine Trennung durch Diffusion in Flüssigkeiten vielleicht schon möglich sein[2]). Da die Ionenbeweglichkeit der Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist, gelten für sie dieselben Überlegungen, und deshalb gehören die Flüssigkeitsketten, deren Entstehung ja auf Verschiedenheiten der Ionenbeweglichkeiten beruht, gleichfalls in diese Erscheinungsgruppe, nicht zu den elektrochemischen Vorgängen an den Elektroden, die wir in der ersten Arbeit behandelt haben. Wir sind dabei, durch Feststellung des Diffusionspotentials RaG-Nitrat—Bleinitrat die Grenze der Unabhängigkeit der Diffusionskonstante von der Masse festzustellen.

---

1) Wir möchten die Gelegenheit benützen, um einen auf diesen Vorgang bezüglichen Satz unserer ersten Arbeit zu korrigieren; wir sagten, der Einfluß der $Ra\,E$-Ionen ließe sich „nicht anders als" durch Vertretbarkeit deuten. Wir bitten die betreffende Stelle durch die Worte „am einfachsten" zu ersetzen. Was wir nämlich in der gleichen Arbeit bezüglich der Deutung der Adsorptionsversuche (Anm. S. 799) gesagt haben, gilt auch hier: Isotope werden zwar stets denselben Einfluß haben wie Zusatz des gleichen Elements, andere Elemente müssen aber darum nicht wirkungslos sein. Vertretbarkeit bei einem einzelnen Vorgang berechtigt noch nicht zum Schluß auf Isotopie, die Wahrscheinlichkeit, daß sie vorhanden ist, wird nur um so höher, je größer die Zahl der Reaktionen ist, bei denen chemische und elektrochemische Vertretbarkeit festgestellt wurde.

1) Im Prinzip ist natürlich wegen des allgemeinen funktionellen Zusammenhangs, in dem die einzelnen Naturerscheinungen miteinander stehen, auch irgendein Einfluß der Masse auf die chemischen Eigenschaften zu erwarten, aber er ist jedenfalls von einer derart verschwindenden Größenordnung, daß man wohl berechtigt ist ihn zu vernachlässigen. Eine mehr oder weniger starke Vereinfachung muß jeder theoretischen Begriffsbildung vorausgehen, und von den vielen Abstraktionen, die heute in der physikalischen Chemie üblich sind — man denke z. B. an die Annahme semipermeabler Wände, des Auskristallisierens der reinen Salze und andere Unmöglichkeiten im Sinn einer strengen Thermodynamik, oder an die häufige Vernachlässigung des Einflusses des Lösungsmittels bei der Theorie der verdünnten Lösungen — scheint uns unsere eine der unbedenklichsten zu sein.

2) G. v. Hevesy, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. II, 419, 1914.

5. Vorteile der neuen Betrachtungsweise.

Zum Schluß sei es uns gestattet, nachdem wir die Einwände gegen die Zulässigkeit unseres Standpunktes als unbegründet dargetan haben, noch etwas zu erläutern, warum wir ihn für empfehlenswerter halten als den von Fajans, der sich aber, wenn man seine, wie eben gezeigt wurde, unrichtige Auffassung der Definiertheit eines Potentials fortläßt, nur in der Ausdrucksweise von unserem unterscheidet. Wir fanden, daß man das Verhalten der Isotopen völlig beschreiben kann, wenn man sie als vertretbar in allen chemischen und elektrochemischen Reaktionen bezeichnet, und schlugen entsprechend eine Erweiterung des Begriffes der chemischen Individualität vor. Dieser sollte nicht an die vollkommene Gleichheit aller Eigenschaften gebunden sein, namentlich nicht an die der Masse oder des Energieinhalts, sondern nur an den gleichen Aufbau des Atoms, an die gleiche Zahl und Anordnung der Elektronen.

Nach der heutigen Anschauung unterscheiden sich Isotope nur durch die Verschiedenheit ihrer Atomkerne; da die chemische Natur aber von den Elektronenringen abhängt, bilden Isotope keinen Übergang von einem chemischen Element zum andern. Man kennt bereits acht Bleiisotope zwischen den Atomgewichten 214 (*RaB*) und 206 (*RaG*), und es sind noch andere vorstellbar, die alle möglichen Abstufungen in ihrer Masse und den hiervon abhängigen Eigenschaften zeigen. Im Gegensatz dazu ändern sich die chemischen Eigenschaften (Elektroneneigenschaften) sprungweise zwischen Bleiisotopen und Wismut- oder Thalliumisotopen. Diese prinzipielle Unstetigkeit der chemischen Natur kommt bei unserer Definition der chemischen Individualität — Isotope sind chemisch und elektrochemisch vollkommen vertretbar — klar zum Ausdruck.

Die Vermeidung der Einführung neuer Begriffe, die Fajans für sich in Anspruch nimmt, scheint uns hier, wo ganz neue Tatsachen vorliegen, kein Vorteil zu sein. Es muß doch als etwas vollkommen Neues und den bisherigen chemischen Ansichten geradezu Widersprechendes angesehen werden, daß es Elemente mit verschiedenem Atomgewicht gibt, die sich in keiner chemischen Reaktion unterscheiden. Wir halten es für richtiger, dieses Novum deutlich zu betonen, als es durch eine Ausdrucksweise, die die radikalen Änderungen in weniger auffälliger Form bringt — Gleichheit der Normalpotentiale verschiedener chemischer Elemente usw. — gewissermaßen zu verschleiern.

Daß auch für die rein praktische Orientierung in diesem Gebiet unsere Darstellungsweise empfehlenswert ist, geht vielleicht am deutlichsten aus einem Vergleich unserer Annahme mit denen von Fajans hervor. Die Erscheinungen beim Umkristallisieren lassen sich nach Fajans nur dann erklären[1]), wenn man folgende Annahmen macht:

1. Die molare Löslichkeit der Salze der Isotopen ist gleich.
2. Alle einander entsprechenden Salze der Isotopen sind im festen Zustand in allen Verhältnissen ineinander löslich, d. h. sie bilden eine lückenlose Mischkristallreihe.
3. Die molare Löslichkeit der Mischkristalle ist gleich der der reinen Komponenten.

Für die elektrochemischen Beziehungen kommen später noch folgende drei Annahmen hinzu:

1. Die Normalpotentiale der reinen isotopen Metalle sind gleich.
2. Die Isotopen sind auch in metallischem Zustand in allen Verhältnissen ineinander löslich.
3. Die Lösungstension jeder Komponente der festen Lösung ist genau proportional ihrer Konzentration in der festen Lösung.

Alle diese Annahmen genügen noch nicht zur Erklärung des elektrochemischen Verhaltens der Isotopen, wenn man wie Fajans auf dem Standpunkt steht, daß ein Potentialsprung nur bei thermodynamischem Gleichgewicht definiert sei; denn dazu ist noch die Annahme der raschen Vermischung notwendig, die durch unsere oben erwähnten Experimente widerlegt wurde. Wenn man diesen Standpunkt aber mit Rücksicht auf die Versuchsergebnisse und die dargelegten theoretischen Gründe fallen läßt, kann man mit Hilfe der sechs Annahmen das Verhalten der Isotopen ebensogut darstellen, wie wenn man kurz sagt, ihre Atome können einander in allen chemischen und elektrochemischen Reaktionen vollkommen vertreten. Wir würden ihre Betrachtung als zweier verschiedener Stoffe für vollständig gerechtfertigt und notwendig halten, wenn eine der Annahmen nicht zuträfe. Wenn einmal, was ja auch Fajans für möglich hält, nachgewiesen werden sollte, daß die Verschiedenheit der Masse eine merkliche Beeinflussung einer der chemischen Eigenschaften zur Folge hat[2]), wird selbstverständlich nur mehr

1) Bezüglich Fajans' Bemerkung über die Heranziehung der Adsorptionserscheinungen verweisen wir auf die inzwischen erschienene Abhandlung über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente (F. Paneth, diese Zeitschr. **15**, 924, 1914), wo der Zusammenhang beider Erscheinungen besprochen und gezeigt wird, daß „die Form der Adsorptionsgleichung", auf die sich Fajans beruft, hier wahrscheinlich eine andere als die gewöhnlich angenommene ist.

2) Wir halten es allerdings kaum für nötig, das Schmelzdiagramm zweier Bleisorten aufzunehmen, die gleiche Spektren und gleiche Normalpotentiale haben, be-

die Behandlung der Isotopen als zweier auch chemisch verschiedener Stoffe möglich sein. So lange man aber die chemischen Eigenschaften der einzelnen Isotopen als ununterscheidbar gleich annimmt, besteht kein Gegengrund, sie theoretisch ebenso wie bei allen praktischen Überlegungen als einen und denselben chemischen Stoff zu betrachten.

Nach allem Gesagten glauben wir nicht, daß Gefahr vorhanden ist, daß unsere Ausführungen „zu irrtümlichen Vorstellungen über die wahre Natur der Isotopen" Veranlassung geben könnten.

Zusammenfassung.

Wir haben in unserer ersten Arbeit die Ansicht vertreten, daß ein Isotopengemenge vom thermodynamischen Standpunkt aus als Gemisch zweier verschiedener Stoffe betrachtet werden muß, daß man aber in speziellen Fällen, z. B. allen chemischen und elektrochemischen Reaktionen, trotzdem berechtigt ist, es wie ein einheitliches Element von mittlerem Atomgewicht zu behandeln.

K. Fajans hält dieses Verfahren für unzulässig, weil „wegen der selbständigen osmotischen Betätigung der Isotopen" der eine Stoff gegen die Lösung des andern keine definierte Potentialdifferenz besitzen könne. Demgegenüber wird darauf hingewiesen, daß die selbständige osmotische Betätigung keine solchen Schlüsse gestattet, da auch die Atome eines und desselben Stoffes sich freiwillig durch Diffusion mischen (Maxwells „Diffusion in sich selbst").

Die Definiertheit des Potentialsprungs einer Bleielektrode kommt dadurch zustande, daß bei einer bestimmten Aufladung die Zahl der in Lösung gehenden Bleiatome gleich ist der Zahl der innerhalb derselben Zeit aus der Lösung auf die Elektrode auftreffenden, daß also kinetisches Gleichgewicht im Austausch der elektrischen Ladungseinheiten besteht. Wenn wir die Bleiatome der Lösung durch *RaD*-Atome ersetzen, wird bei demselben Potential Gleichgewicht im Austausch der elektrischen Ladungen erreicht werden, also das Potential in genau derselben Weise definiert sein. Aus der Abnahme an freier Energie in letzterem Falle folgt durchaus nicht, wie Fajans meint, daß „ein Metall *A* gegen die Lösung der Ionen des mit ihm isotopen Elements *B* keine bestimmte Potentialdifferenz haben kann".

Die Ansicht von Fajans, daß die Potentialdifferenz einer Bleielektrode gegen die Lösung eines Bleiisotopen nicht definiert sein könne, wird auch experimentell widerlegt. Die elektromotorische Kraft der Kette Bleisuperoxyd/Bleinitratlösung Vergleichselektrode/ bleibt innerhalb $\pm 0{,}01$ Millivolt ungeändert, wenn an Stelle der Bleinitratlösung eine gleichnormale Lösung von *RaG*-Nitrat gesetzt wird. Die Messung kann so rasch ausgeführt werden, daß der kinetische Austausch von *Pb*-Atomen der Elektrode gegen *RaG*-Atome der Lösung viel zu gering ist, um die Einstellung des Potentials erklären zu können; es geht also aus diesen Versuchen die vollständige Definiertheit des Potentials Bleisuperoxyd/*RaG*-Nitratlösung hervor.

Hiermit ist gezeigt, daß die einzige tatsächliche Behauptung, in der Fajans von uns abweicht, nicht zutreffend ist. Im übrigen handelt es sich bloß um Unterschiede in der Darstellungsweise.

Die starke Betonung der thermodynamischen Verschiedenheit der Isotopen, die wir auch konstatiert hatten, hätte nur dann eine Bedeutung, wenn daraus irgendeine Verschiedenheit in den chemischen oder elektrochemischen Reaktionen, z. B. ein Unterschied in den Normalpotentialen gefolgert würde. Da Fajans aber ausdrücklich Gleichheit des Normalpotentials, gleiche molare Löslichkeit usw. annimmt, beschränkt sich der Unterschied zwischen beiden Betrachtungsweisen darauf, daß er alle diese gleichen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften einzeln aufzählt und ein Isotopengemenge auch in seinen chemischen Reaktionen als Gemisch zweier verschiedener Stoffe mit gleichen chemischen Eigenschaften behandelt, während wir ganz dieselben Resultate durch die einfachere Darstellungsweise erhalten, daß wir das Isotopengemenge wie ein einheitliches chemisches Element von mittlerem Atomgewicht ansehen.

Für die theoretische Chemie scheint uns ein Vorteil unserer Darstellungsweise, abgesehen von der Vereinfachung der Formeln, darin zu liegen, daß die neue Erkenntnis klar zum Ausdruck gebracht wird, daß für den chemischen Charakter eines Atoms nicht Energieinhalt oder Masse, sondern die elektrische Ladung des Atomkerns maßgebend ist. Da sich diese — experimentell bestimmbare — Größe von Element zu Element sprungweise ändert, folgt dasselbe auch für den chemischen Charakter, und ein Isotopengemenge ist prinzipiell etwas anderes als ein Gemenge zweier verschiedener Elemente von noch so ähnlichen chemischen Eigenschaften.

Wir halten auf Grund der geschilderten Experimente und Überlegungen an unserem Standpunkte fest, daß es zulässig und empfehlenswert ist, unter der Ionenkonzentration in der Nernstschen Formel die Summe der isotopen Ionen zu verstehen, und zu betonen, daß isotope Atome einander bei allen chemischen Reaktionen vollständig vertreten können.

(Eingegangen 16. Januar 1915.)

vor man ihre gegenseitige Mischbarkeit als „bewiesen" ansehen kann (S. 937, 2. Spalte).

Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen [1].

Von G. v. Hevesy.

1. Ist eine Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung, so wird nach unseren kinetischen Anschauungen ein ständiger Austausch zwischen den Molekülen der beiden Phasen stattfinden. Entsprechend ist zu erwarten, daß, wenn ein Bodenkörper mit seiner gesättigten Lösung in Berührung steht, gleichfalls ein kinetischer Austausch der Moleküle der beiden Phasen stattfinden wird.

Die radiochemischen Methoden ermöglichen eine experimentelle Untersuchung dieses Austausches. Will man z. B. den Wechsel zwischen den Molekülen einer festen Bleichloridschicht und einer gesättigten Bleichloridlösung ermitteln, so verfährt man folgendermaßen: Einer Lösung von bekanntem $Pb(NO_3)_2$-Gehalt setzt man eine in relativen (elektroskopischen) Einheiten bekannte Menge ThB zu und fällt mit Salzsäure. Aus dem so erhaltenen ($PbCl_2 + ThBCl_2$)-Gemisch läßt sich nach allen bisherigen Erfahrungen das ThB mit chemischen Mitteln nicht mehr entfernen; ist in diesem Gemisch z. B. durchschnittlich je ein ThB-Atom mit je 10^{10} Bleiatomen vermengt [2]), so wird dieses Verhältnis nach jeder chemischen Operation dasselbe bleiben; und wenn wir ein ThB-Atom in der vorher ThB-freien Chlorbleiphase elektroskopisch nachweisen können, so läßt sich daraus schließen, daß auch 10^{10} dieser Bleiatome, die ursprünglich mit dem ThB vermengt waren, in diese Phase eingetreten sind. So dient das ThB oder ein anderes mit dem Blei isotopes Element als „Indikator" des Bleies.

Schüttelt man solches mit ThB indiziertes festes Bleichlorid mit einer gesättigten (nicht indizierten) Chlorbleilösung 36 Stunden lang bei 20°, so findet man, daß weniger als $^1/_2$ Proz. aus einer Phase in die andere übergetreten ist [3]).

Die Ermittlung der Lösungsgeschwindigkeit von Bleichlorid derselben Korngröße ergab, daß bereits in einer Stunde 44 Proz. der der Sättigung entsprechenden $PbCl_2$-Menge in Lösung gingen; da die Anzahl der ausgetauschten Moleküle (in Proz. aller vorhandenen ausgedrückt) äußerst gering ist, ergibt sich, daß die Austauschgeschwindigkeit der Bleichloridmoleküle zwischen dem festen Chlorblei und der gesättigten $PbCl_2$-Lösung neben der Lösungsgeschwindigkeit des festen Chlorbleies verschwindet.

Ein anderes Ergebnis erhält man jedoch, wenn man nicht den Austausch zwischen einer endlichen Bleichloridschicht und ihrer gesättigten Lösung untersucht, sondern den zwischen einer molekularen Chlorbleischicht, die sich auf radiochemischem Wege leicht darstellen läßt, und der gesättigten $PbCl_2$-Lösung beobachtet. Es zeigt sich dann, daß die Anzahl der ausgetauschten Moleküle sehr erheblich und die Austauschgeschwindigkeit mit der Lösungsgeschwindigkeit der molekularen Schicht durchaus kommensurabel wird.

Dieses Ergebnis läßt sich nach den kinetischen Anschauungen erwarten, ein schneller Austausch kann, wenn überhaupt, nur in den oberflächlichen Schichten stattfinden; der innerhalb der festen Phase erfolgt nur langsam.

Näheres über diese von Frl. E. Rona und dem Verfasser ausgeführten Versuche wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. erscheinen. Im folgenden werden Versuche mitgeteilt, welche die Ermittlung des Austausches zwischen den Atomen einer Metalloberfläche und den Ionen der umgebenden Salzlösung zum Zwecke hatten.

2. Ein 4 cm langer blanker Bleistab von 5 mm Dicke wurde unter möglichster Vermeidung von Bewegung der Flüssigkeit für eine Minute in 10 ccm einer Bleinitratlösung getaucht, welche mit einer bekannten ThB-Menge indiziert war, und nunmehr festgestellt, wieviel ThB sich an der Bleifläche abgeschieden hat. Das gibt uns die Anzahl der Bleiionen, die, ursprünglich in der Lösung, sich nunmehr an der Bleioberfläche befinden. Die erste Kolumne der Tabellen enthält die Normalität der Lösung an $Pb(NO_3)_2$, die zweite die in Promille ausgedrückte Menge der Bleiionen, die ursprünglich in der Lösung waren und sich nunmehr an der Bleioberfläche befinden, die dritte die Bleimengen in Grammen, die vierte in molekularen Schichten von 1^2 cm Ausdehnung, die vierte in Bruchteilen der Menge

Tabelle I.

Normalität der Lösung an $Pb(NO_3)_2$	Promille der in die feste Phase übergetretenen Bleiatome	Ausgetauschte Bleimenge in Grammen	Anzahl der molekularen Schichten von 1^2 cm Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
10^{-5}	4.3	$4{,}4 \times 10^{-5}$	0,082
10^{-4}	4.5	$4{,}6 \times 10^{-7}$	0,72
10^{-3}	3.9	4×10^{-6}	6,2
10^{-2}	3.7	$3{,}8 \times 10^{-5}$	59
10^{-1}	1.7	$1{,}7 \times 11^{-4}$	266
1	0,4	$0{,}4 \times 10^{-3}$	625

1) Aus den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vom 14. Januar 1915.

2) Elektroskopisch können nicht weniger als 10^6 ThB-Atome nachgewiesen werden, so daß bei den obigen Erörterungen die von der statistischen Mechanik geforderten Konzentrationsschwankungen nicht in Betracht kommen.

3) Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß beide Phasen dieselbe Menge $Pb Cl_2$ enthielten. — Da alle Fehlerquellen einen zu großen Austausch vorzutäuschen geneigt sind, so muß der Wert von $^1/_2$ Proz. als eine obere Grenze betrachtet werden.

ausgedrückt, welche nach Müller und Koenigsberger[1]) erforderlich ist, um das Potential des Bleisuperoxyds zu zeigen. Unter Zugrundelegung der Loschmidtschen Zahl berechnet sich[2]) die Masse einer Schicht von Moleküldicke der Formel PbO_2 zu $3{,}2 \times 10^{-7}$ g. Nach den Messungen von Koenigsberger und Müller ist das doppelte dieser Masse erforderlich um sich optisch bemerkbar zu machen und das achtfache um einer Oberfläche von 1^2 cm Ausdehnung das PbO_2 Potential zu verleihen.

3. Nach unseren Anschauungen über den Vorgang der galvanischen Stromerzeugung wird beim Eintauchen eines Bleistabes in eine Bleinitratlösung Blei in Lösung gehen oder umgekehrt sich aus der Lösung auf dem Stabe niederschlagen, je nachdem die Bleinitratkonzentration der Lösung sich diesseits oder jenseits der Grenze befindet, bei welcher zwischen der $Pb(NO_3)_2$-Lösung und dem Blei die Potentialdifferenz Null herrscht (absoluter Nullpunkt des elektrolytischen Potentials). So könnte man daran denken, daß die bei den obigen Versuchen ausgeschiedene Bleimenge nicht etwa den Austausch zwischen den zwei Phasen darstellt, sondern die Folge eines solchen einseitigen elektrolytischen Vorganges ist. Die Berechnung der an einer Einzelelektrode abgeschiedenen Menge zeigt jedoch, daß diese von einer viel kleineren Größenordnung ist als die beobachtete.

Die Kapazität der Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt beträgt nach den Messungen von Krüger und Krumreich[3]) 27 Mikrofarad, die Potentialdifferenz dieses Kondensators ist im Falle $Pb/Pb(NO_3)_2$ stets geringer als $+0{,}2$ Volt, so berechnet sich für die Ladung des Kondensators $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ Coulomb. Dieser Elektrizitätsmenge entspricht $5{,}6 \cdot 10^{-9}$ g Blei, also wesentlich weniger als die gefundene Bleiabscheidung.

4. Um sich auch experimentell zu vergewissern, daß es sich um einen Austausch der Atome zwischen den zwei Phasen handelt und nicht eine einseitige Abscheidung, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Ein Bleistab, wie er zu den bereits erwähnten Versuchen angewandt war, wurde mit einer dünnen, mit ThB indizierten metallischen Bleischicht elektrolytisch überzogen, dann in 10 ccm einer Bleinitratlösung für eine Minute eingetaucht und nunmehr durch Bestimmung des ThB-Gehaltes des letzteren festgestellt, wie viele der früher in der metallischen Phase vorhandenen Bleiatome sich jetzt in der Bleinitratlösung befinden.

So konnte festgestellt werden, daß, während aus 10 ccm einer $^1/_{10}$ $Pb(NO_3)_2$-Lösung sich auf einer Fläche von 2 cm² in einer Minute $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ g abgeschieden hatten, bei den zuletzt erwähnten Versuchen entsprechend $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ g Pb unter denselben Bedingungen in Lösung gingen.

Es handelt sich demnach bei unseren Versuchen tatsächlich um einen Austausch der Atome zwischen der metallischen Phase und der Bleinitratlösung. Wegen der Größen der ausgetauschten Mengen, die unter Umständen das Hundertfache der Molekularschicht betragen, kann es sich um keinen reinen „kinetischen" Austausch (Austausch bei völligem thermodynamischen Gleichgewicht) handeln, sondern um einen, der davon herrührt, daß die Bleioberfläche ungleichmäßig ist, daß an einzelnen Punkten sich Bleiatome aus der Lösung ausscheiden. Der beobachtete Austausch ist im wesentlichen ein Ergebnis von „Lokalströmen".

5. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Austausch der Bleiatome im Inneren der festen, metallischen Phase stattfindet, läßt sich rechnerisch annähernd verfolgen, denn sie ist gleich der Diffusionsgeschwindigkeit von Blei in festem Blei.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Blei in Quecksilber beträgt nach M. v. Wogan[1]) bei 18° 0,06 cm² Stunde^{-1}, die in festem Blei so vielmal weniger, als die Zähigkeit des festen Bleies größer ist als die des Quecksilbers[2]). Die Zähigkeit des Quecksilbers beträgt bei 18° 0,016, die des festen Bleies nach Kurnakow und Zemcuzny[3]) 3×10^{12}, daraus berechnet sich für die Geschwindigkeit der Bleidiffusion in festem Blei 2×10^{-14} cm² Stunde^{-1}. Die Kleinheit dieser Diffusionsgeschwindigkeit geht am besten durch die folgende Betrachtung hervor: Es soll ein Diffusionszylinder aus vier gleichen Teilen bestehen, jeder Teil vier Molekularschichten umfassen — als deren Dicke $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm angenommen wird —, und die Bleiatome der untersten vier Molekularschichten gekennzeichnet sein. Dann werden nach einer Stunde im obersten Teil des Diffusionszylinders weniger als 1 Promille der gekennzeichneten Bleiatome sich vorfinden, im dritten Teil nur 1,6 Proz. Der kinetische Austausch während einer Minute kann sich nur auf die oberste Molekularschicht und in geringem Maße auf die zweite und dritte Schicht erstrecken.

6. Trotz des Obigen sind die Versuche recht

1) Vgl. J. Koenigsberger und W. J. Müller, diese Zeitschr. **6**, 849, 1905.
2) Koenigsberger und Müller, diese Zeitschr. **12**, 606, 1911.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 620, 1913.

1) Ann. d. Phys. **23**, 345, 1907.
2) Wie weit eine solche Extrapolation auch für den festen Aggregatzustand gestattet ist, wird demnächst auf einer experimentellen Grundlage besprochen.
3) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **11**, 25, 1914.

gut reproduzierbar. Tabelle II enthält die Bleimengen, die sich zwischen einer $^1/_{1000}$ normal. $Pb(NO_3)_2$-Lösung und einem Bleistab in verschiedenen Zeiten ausgetauscht haben.

Tabelle II.

Zeit	Ausgetauschte *Pb*-Menge	Anzahl der Molekularschichten von 1^2 cm Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
15 Sek.	$2{,}0 \times 10^{-6}$ g	3,1
15 „	$2{,}3 \times 10^{-6}$	3,3
30 „	$2{,}8 \times 10^{-6}$	4,4
30 „	$2{,}8 \times 10^{-6}$	4,4
60 „	$3{,}5 \times 10^{-6}$	5,5
60 „	$3{,}6 \times 10^{-6}$	5,6

Tabelle III enthält das Ergebnis solcher Versuche, wo ein Bleistab in 10 ccm einer $^1/_{10}$ normal $Pb(NO_3)_2$-Lösung tauchte.

Tabelle III.

Zeit	Ausgetauschte Bleimenge	Anzahl der Molekularschichten von 1^2 cm Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
1 Min.	1×10^{-4} g	156
10 „	$2{,}1 \times 10^{-4}$	328
30 „	$3{,}2 \times 10^{-4}$	504

7. Andere Verhältnisse finden wir bei der Untersuchung des Verhaltens von Bleisuperoxydflächen, die in eine mit *ThB* indizierte Lösung tauchen. Der Austausch ist hier viel geringer; zwischen einer PbO_2-Fläche von 2 cm² Ausdehnung und 10 ccm einer $^1/_{1000}$ normal $Pb(NO_3)_2$-Lösung, welche an HNO_3 $^1/_{1000}$ normal und mit gleichfalls indiziertem PbO_2 gesättigt war, findet der folgende Austausch statt:

Tabelle IV.

Zeit	Ausgetauschte *Pb*-Menge	In molekularen Schichten von 1^2 cm Ausdehn. ausgedrückt	In Bruchteilen d. Menge ausgedrückt, welche erforderl. ist, um der Oberfläche von 1 cm das PbO_2 Potential zu verleihen
10 Sek.	$1{,}6 \times 10^{-7}$	$^1/_4$	$^1/_{32}$
1 Min.	$2{,}4 \times 10^{-7}$	$^1/_3$	$^1/_{24}$
10 „	$1{,}0 \times 10^{-6}$	1,5	$^3/_{16}$
60 „	$2{,}0 \times 10^{-6}$	3,1	$^3/_8$

Tabelle V.

Die Versuchszeit beträgt hier stets eine Minute, die Konzentration der Bleinitratlösung variiert zwischen 10^{-1} und 10^{-6} normal.

Normalität der Lösg. an Bleinitrat	Ausgetauschte Bleimenge	In molekularen Schichten von 1^2 cm Ausdehn. ausgedrückt	In Bruchteilen d. Menge ausgedrückt, welche erforderl. ist, um der Oberfläche von 1 cm das PbO_2 Potential zu verleihen
10^{-6}	$0{,}64 \times 10^{-8}$ g	$^1/_{10}$	$^1/_{80}$
10^{-5}	$4{,}0 \times 10^{-8}$	$^1/_6$	$^1/_{48}$
10^{-3}	$3{,}0 \times 10^{-7}$	$^1/_2$	$^1/_{16}$
10^{-1}	$2{,}2 \times 10^{-6}$	3,5	$^1/_2$

Auch hier handelt es sich um einen Austausch und keine einseitige Auflösung, wie die folgenden Versuche beweisen: Wir tauchen eine diesmal indizierte PbO_2-Fläche von 2 cm² Ausdehnung in 10 ccm einer mit PbO_2 gesättigten $^1/_{1000}$ normal $Pb(NO_3)_2$-Lösung, die an HNO_3 $^1/_{1000}$ normal ist und finden, daß die folgenden Bleimengen aus der festen in die flüssige Phase übergetreten sind:

Tabelle VI.

Zeit	Ausgetauschte Bleimenge	In molekularen Schichten von 1^2 cm Ausdehn. ausgedrückt	In Bruchteilen d. Menge ausgedrückt, welche erforderl. ist, um der Oberfläche von 1^2 cm das PbO_2 Potential zu verleihen
10 Sek.	$1{,}5 \times 10^{-7}$ g	$^1/_4$	$^1/_{32}$
1 Min.	$2{,}8 \times 10^{-7}$	$^1/_3$	$^1/_{24}$
20 „	$0{,}8 \times 10^{-6}$	1,2	$^3/_{16}$

Die Ausführung der zuletzt erwähnten Versuche wird dadurch erschwert, daß bereits das Abbröckeln von unsichtbaren Superoxydmengen, welche in die Lösung hineinfallen und beim Eindampfen der letzteren mitbestimmt werden, einen zu großen Austausch vortäuscht.

8. Bei den hier besprochenen Versuchen wurde allein vorausgesetzt, daß Blei und *ThB* mit der Hilfe von chemischen und elektrochemischen Reaktionen untrennbar sind, wie es zuerst von Fleck nachgewiesen und seither von vielen Seiten bestätigt wurde. Enthält — wie in der Einleitung bereits erwähnt — die eine Phase durchschnittlich pro Atom *ThB* z. B. 10^{10} Atome, und können wir in der vorher *ThB*-freien anderen Phase ein *ThB*-Atom nachweisen, so können wir daraus den Schluß ziehen, daß auch 10^{10} Bleiatome von der ersten in die zweite Phase übergetreten sind. Wie viele Atome zwischen den zwei Phasen öfters den Platz gewechselt haben, geht aus unseren Versuchen nicht hervor, doch ließe sich auch dieser mehrmalige Austausch durch Indizieren des Bleies mit verschiedenen Bleiisotopen, wie *RaB*, *RaD* und *AktB* verfolgen.

Es sei noch erwähnt, daß man, wenn es sich um Diffusionsvorgänge handelt, aus dem Vorhandensein eines *ThB*-Atoms streng genommen nicht folgern darf, daß wie oben 10^{10} Bleiatome mit vorhanden sind, denn die Diffusionsgeschwindigkeiten von *ThB* und *Pb* sind streng genommen nicht gleich. Soweit es sich jedoch um feste und flüssige Phasen handelt — in welchen die Diffusionsgeschwindigkeit von der Masse sehr wenig abhängig ist — wird man praktisch auch hier den obigen Schluß ziehen dürfen und z. B. aus der Diffusionsgeschwindigkeit von Bleiisotopen in Blei auf die von Blei in Blei schließen können.

Zusammenfassung.

Der Austausch der Atome zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen metallischem Blei und einer Bleinitratlösung, läßt sich verfolgen, wenn man das Blei in der einen Phase mit einem seiner Isotopen, z. B. *ThB*, mengt (indiziert) und feststellt, wieviel vom letzteren in einer gegebenen Zeit in die andere Phase übergetreten ist.

Im Falle $Pb/Pb(NO_3)_2$ ist der Austausch ein sehr reger und beruht der Hauptsache nach auf Lokalströmen. An einzelnen Stellen des Metalles geht etwas Blei in Lösung, an anderen Stellen scheidet sich Blei aus der Lösung aus.

Der Austausch zwischen einer Bleisuperoxydfläche und einer Bleinitratlösung ist viel geringer und beträgt unter den in der Arbeit beschriebenen Versuchsbedingungen im Falle einer $^1/_{1000}$ normal. Lösung im Laufe einer Minute nur den dritten Teil einer molekularen Bleisuperoxydschicht. Erst nach 10 Minuten wird die ganze molekulare Oberflächenschicht ersetzt.

Man kommt bei der Anwendung des stabilen Bleisuperoxyds viel näher zum idealen Falle des „kinetischen Austausches" — Austausch bei völligem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den zwei Phasen — als bei dem leicht angreifbaren metallischen Blei.

(Eingegangen 16. Januar 1915.)

Über die Emissionsbedingungen einiger Bandenspektra des Stickstoffs und Kohlenstoffs.

Von R. Seeliger.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.)

Durch eine Reihe von Arbeiten, die in letzter Zeit von verschiedenen Seiten ausgeführt wurden, ist man in der Erkenntnis des Mechanismus der Leuchterregung von Gasen einen beträchtlichen Schritt weiter gekommen. Man hat gelernt, experimentell die Bedingungen zu erkennen, unter denen gewisse Spektra oder Teile von solchen zur Emission gebracht werden können, und hat dadurch wenigstens einen Anfang gemacht in der Erforschung der Vorgänge im Atom, welche der Emission zugrunde liegen. Dabei sind nun vornehmlich zwei Methoden angewandt worden, die — physikalisch naturgemäß letzten Endes auf dasselbe hinauskommend — experimentell voneinander verschieden sind. Die eine Methode wurde in erster Linie von Stark und seinen Schülern ausgearbeitet und in einer Reihe sehr geistvoller und inhaltsreicher Arbeiten benutzt[1]); die Fragestellung zielt hier direkt darauf hin, den einzelnen Linien oder Spektren eines Gases bestimmte Träger zuzuweisen, und zwar gelingt die Lösung des Problems durch die Diskussion der Intensitätsverteilung im Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Die zweite Methode, die Gehrcke und der Verf.[2]) angegeben haben, verlegt den Schwerpunkt der Problemstellung in eine exakte Definition der Anregungsbedingungen und realisiert diese durch Verwendung von Elektronen einheitlicher und bestimmter Geschwindigkeit zur Emissionsanregung eines Gases. Es ist diese Methode im Prinzip bereits enthalten in zahlreichen Arbeiten über die Verschiedenheiten der Spektra bei verschiedenen Entladungsbedingungen in der Glimmentladung, im Bogen und Funken usw., die jedoch alle wegen der komplizierten und zum Teil unbekannten Einzelprozesse naturgemäß rein beschreibend bleiben mußten.

Die bisher vorliegenden Arbeiten unter Benutzung der eben charakterisierten exakteren Methoden bezogen sich fast ausschließlich auf die Emissionsbedingungen von Linienspektren; ich habe nun versucht, in derselben Weise auch einige Bandenspektren zu studieren und möchte im folgenden über die bereits erhaltenen Resultate berichten.

1. Will man ein Gas durch Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit zum Leuchten anregen, so stehen zwei verschiedene Wege zur Verfügung. Entweder man schickt, wie dies Gehrcke und der Verf. getan haben, einen Kathodenstrahl von einheitlicher Geschwindigkeit in das Gas und bremst nun den Strahl durch ein gegengeschaltetes Feld bis auf die Geschwindigkeit Null ab. Dann erhält man gleichzeitig und räumlich voneinander getrennt die durch Strahlen verschiedener Geschwindigkeit erregbaren Teile des Spektrums. Die zweite Methode, die z. B. Rau und Franck und Hertz benutzt haben[3]), bremst den Strahl in einem vom eigentlichen Beobachtungsraum getrennten Kondensator auf die gewünschte Geschwindigkeit ab. Wenn nun diese Methode den Vorteil hat, quantitative Messungen von größerer Genauigkeit zu ermöglichen, bietet

1) Eine bis zum Jahr 1913 reichende Zusammenstellung der zahlreichen, hauptsächlich in den Ann. d. Phys., in dieser Zeitschrift, in den Berl. Ber. und Münchn. Ber. erschienenen Arbeiten hat Stark gegeben in einer Broschüre „Die Atomionen chemischer Elemente". Berlin, Springer, 1913.

2) Gehrcke u. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335, 1023, 1912.

3) Fulcher, diese Zeitschr. **13**, 1137, 1912; Rau, Würzburger Ber. 1914; Franck u. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512, 1914.

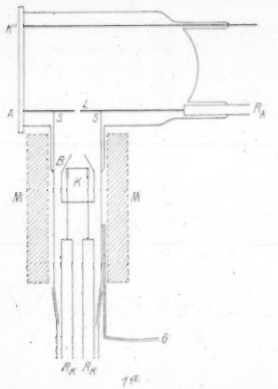


Fig. 1a.

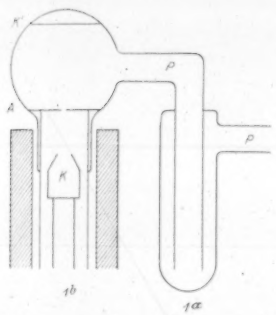


Fig. 1b.

anderseits die Methode von Gehrcke und Seeliger den Vorteil, daß sie, wie bereits gesagt, die verschiedenen Spektra gleichzeitig, also unter sonst genau denselben Bedingungen liefert; es ist das namentlich bei der Untersuchung leicht veränderlicher Gase oder Dämpfe (z. B. Kohlenstoffverbindungen) ein nicht zu unterschätzender Vorteil, der mich auch hier diese Methode wählen ließ.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen der früher benutzten nachgebildet. Ich habe jedoch eine Reihe Verbesserungen technischer Art an derselben angebracht, die eine genauere Beschreibung rechtfertigen mögen, zumal manche Einzelheiten nur durch längere Erfahrung und mühsames Herumprobieren ihre endgültige praktischste Gestalt erhalten haben. Das Hauptziel dieser Verbesserungen bildete die Erreichung einer möglichst großen Lichtstärke der Leuchterscheinung und ich konnte in der Tat eine ganz beträchtliche Verkürzung der Expositionszeiten erreichen; so nahmen die Aufnahmen, zu denen früher Zeiten von etwa 10 Stunden nötig waren, nunmehr etwa 1 Stunde in Anspruch. Außer der beträchtlichen Zeitersparnis ist mit dieser Verkürzung der Expositionszeit vor allem der Vorteil verbunden, daß sich die Entladungsbedingungen (Druck und Stromstärke) nun ohne Schwierigkeiten in dem bei der angewandten Methode erforderlichen hohem Maß konstant halten ließen.

In dem von einer Spiegelglasplatte verschlossenen Beobachtungsraum (Fig. 1) befinden sich zwei allseitig dicht an die Glaswandungen anschließende Messingscheiben K' und A, zwischen denen das bremsende Feld von 900 Volt angelegt wurde. A diente als Anode für den von der Oxydkathode gelieferten Kathodenstrahl (Geschwindigkeit 600 Volt) und besaß ein Loch von 3 mm Durchmesser, um den Strahl durchtreten zu lassen. Die Kathode war eine Oxydglühkathode gewöhnlicher Konstruktion, deren Glühstreifen (ca. $15 \times 2 \times 0{,}01$ mm) der leichten Auswechselbarkeit halber zwischen kleinen Stahlbecken eingeklemmt war. Die Zuführungen R_K von Spannung und Heizstrom waren unten mit weißem Siegellack in ein Schliffstück eingekittet, so daß die ganze Kathode stets leicht herausgenommen und mit neuem Oxyd beschickt werden konnte. Wesentlich war nun einmal, daß der die Kathode umschließende Rohransatz durch ein Stück S bis an die Anode A reichte und auf dieser dicht mit seinem abgeschliffenen Ende auflag, so daß der Raum zwischen A und K' vollständig getrennt von der Kathode und die Ausbildung einer Entladung zwischen A und K' verhindert war. Zweitens war über der Kathode eine verschiebbare Metallbüchse B angebracht, die, an geeigneter Stelle befestigt, eine Konzentration der Kathodenstrahlen bewirkte. Bei manchen Versuchen wurde diese Konzentration verstärkt durch ein longitudinales Magnetfeld, das von einer wassergekühlten Stromspule M geliefert wurde. Bei den beträchtlichen auftretenden Stromstärken erwies es sich endlich als notwendig, sowohl die Zuführungen R_K zur Kathode wie die R_A zur Anode als Röhren auszubilden, die beständig von kaltem Wasser durchspült waren. Das zu untersuchende Gas wurde in den meisten Fällen aus einem Vorratsgefäß unter konstantem Druck durch eine lange Kapillare (G) zugeleitet und beständig durch die weite und kurze, mit Kühlsack ver-

sehene Röhre P (Fig. 1b) durch eine Gaedepumpe abgepumpt. In einigen Fällen erwies es sich als notwendig, den Druck in anderer Weise konstant zu halten. Dies geschah in der Weise, daß mit dem Beobachtungsraum (AK') ein großer Glaskolben von 5 l Inhalt durch ein kurzes weites Rohrstück dauernd verbunden war und nach Einstellung des günstigsten Druckes die Pumpe abgestellt wurde; die Kapillare war dann natürlich (durch einen Hahn) abgeschlossen.

Bei richtiger Justierung aller Teile und unter günstig gewählten Bedingungen von Druck und Stromstärke schoß der Kathodenstrahl in Form eines scharf begrenzten Zylinders von etwa 3 mm Durchmesser in das verzögernde Feld zwischen A und K' hinein und wurde in $^2/_3$ des Abstandes $K'A$ bis auf die Geschwindigkeit Null abgebremst. Durch geeignete Orientierung ließ sich erreichen, daß der Strahl dann in sich selbst zurückkehrte und daß man also die doppelte Intensität des einfachen Strahles erreichen konnte. Der interessante Teil des Strahles in der Umgebung der Umkehrstelle wurde auf dem Spalt des Spektralapparates abgebildet, so daß man auf der Platte gleichzeitig und räumlich voneinander getrennt die Spektra der einzelnen Strahlteile erhielt.

Als Spektrograph benutzte ich ein von der Firma Schmidt & Haensch gebautes sehr lichtstarkes Instrument (Öffnungsverhältnis 1 : 3), dessen allerdings geringe Dispersion (bei H_γ etwa 40 Å.-E. pro mm) jedoch für meine Zwecke ausreichte. Ein wesentlicher Punkt ist natürlich die scharfe und tunlichst achromatische Abbildung, die ohne großen Lichtverlust vorgenommen werden muß. Ich bediente mich dabei mit Vorteil eines Kondensors, den die Firma Schmidt & Haensch für den vorliegenden speziellen Zweck für mich gebaut hatte. Dieser Kondensor hatte dasselbe Öffnungsverhältnis wie der Spektralapparat und besaß — in einfacher Weise aus zwei Ramsdenschen Systemen zusammengesetzt — alle geforderten Eigenschaften in hinreichendem Maß[1]).

Sieht man ab von der Verzerrung des bremsenden Feldes durch den ionisierenden Kathodenstrahl, so trifft auf 1 mm Weg des Strahles im verzögernden Feld eine Änderung der Strahlgeschwindigkeit von V/l Volt, wenn V die Potentialdifferenz zwischen A und K' und l die Entfernung AK' in Millimetern ist. Bei der hier benutzten Anordnung war nun $V = 900$ Volt, l etwa 45 mm, so daß auf 1 mm also eine Änderung von etwa 20 Volt entfällt. Bei der gewählten Art der Abbildung durch Kondensor und Apparat konnten nun etwa 4 mm des Strahles zugleich abgebildet werden, so daß also bequem der ganze Teil des Strahles, der hier interessierte, abgebildet werden konnte. Nach den Erfahrungen, die Gehrcke und ich früher gemacht haben, sind nämlich Änderungen im Spektrum bei Geschwindigkeiten von 20 bis 30 Volt zu erwarten.

Über dem Umkehrpunkt des Strahles (Fig. 2), d. h. zwischen dem Scheitelpunkt und K' ist nun stets ebenfalls ein Leuchten des Gases zu

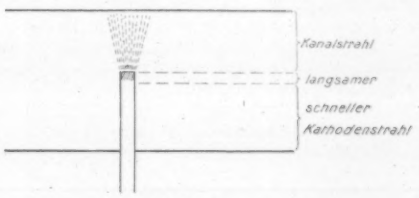


Fig. 2.

beobachten, ähnlich etwa einem diffusen Spiegelbild des Strahles, das bis zur Gegenkathode K' reicht. Dieses Leuchten kann offenbar nur herrühren von positiv geladenen Teilen, die von dem ionisierenden Kathodenstrahl erzeugt und im Felde AK' beschleunigt werden, d. h. es wird hervorgebracht von Kanalstrahlen. Durch Abbildung der Umgebung des Umkehrpunktes kann man nun außer den Spektra des schnellen und des langsamen Kathodenstrahls zugleich auch noch das Spektrum des Kanalstrahles erhalten, man bekommt also mit einer Aufnahme drei Spektra, die von demselben Gas unter dreierlei verschiedenen Bedingungen der Anregung emittiert werden. Bei der Interpretation dieser Spektra ist nun einige Vorsicht nötig, da der schnelle sowohl wie der langsame Kathodenstrahl naturgemäß ebenfalls Kanalstrahlen enthalten, herrührend von der Ionisation durch die anderen (schnelleren) Teile des Kathodenstrahls. Aus diesem Grunde habe ich stets auch Kontrollaufnahmen unter Verzicht auf die Intensitätssteigerung infolge exakter Rückkehr des Strahles in sich selbst gemacht und den Strahl unter einem kleinen Inzidenzwinkel in das verzögernde Feld hineingeschossen. Die Bahnkurve des Strahles ist dann eine Parabel und man sieht leicht ein, daß die obengenannte Schwierigkeit der Vermengung von Kanal- und Kathodenstrahlen nicht mehr auftritt, bzw. daß die Intensität der den einzelnen Teilen des Ka-

1) Das vom Kondensor entworfene Bild des Strahles wurde auf den Spalt des Spektralapparates in der Weise entworfen, daß erst an die Stelle des Spaltes ein als Mattscheibe dienendes, mattgeätztes Mikroskopdeckgläschen gebracht und auf dieses das Bild entworfen wurde.

thodenstrahles beigemengten Kanalstrahlen auf ein Minimum herabgedrückt ist.

2. Resultate im Stickstoff. Das Bandenspektrum des Stickstoffs besteht (Kayser, Bd. V) aus einer Anzahl von einzelnen Bandengruppen, deren wichtigste die folgenden sind: Die erste positive Gruppe von etwa 770 μ bis 500 μ, die zweite positive Gruppe von etwa 500 μ bis 300 μ, die dritte positive Gruppe von etwa 300 μ bis 200 μ und die negative Gruppe von etwa 470 μ bis etwa 330 μ. Da mir einerseits keine geeignete Quarzoptik zur Verfügung stand, anderseits die Dispersion des benutzten Apparates im Gelb und Rot schon recht gering ist, beschränkte ich mich zunächst auf die Untersuchung der zweiten positiven und der negativen Gruppe, die gerade in dem mir am besten zugänglichen Gebiet von 500—300 μ liegen und möchte zunächst eine Zusammenstellung der stärksten untersuchten Banden und der im schnellen und langsamen Kathodenstrahl und im Kanalstrahl gefundenen Intensitäten geben:

Wellenlänge des Bandenkopfes nach Kayser, Bd. V	Schneller Kathodenstrahl	Langsamer Kathodenstrahl	Kanalstrahl
4709 —	stark	sehr schwach	sehr schwach
4666 +	fehlt	mittel	fehlt
4653 —	mittel	schwach	schwach
4648 +	fehlt	mittel	fehlt
4601 —	schwach	fehlt	„
4574 +	sehr schwach	mittel	„
4555 —	„ „	sehr schwach	„
4516 —	„ „	fehlt	„
4489 +	„ „	mittel	„
4416 +	fehlt	schwach	„
4344 +	schwach	mittel	„
4281 —	stark	„	mittel
4269 +	sehr schwach	stark	fehlt
4239 —	stark	mittel	schwach
4200 +—	schwach	„	fehlt
4175 —	sehr schwach	fehlt	„
4141 +	„ „	schwach	„
4094 +	fehlt	fehlt	„
4058 +	sehr schwach	mittel	„
3998 +	„ „	„	„
3942 +	fehlt	schwach	„
3914 —	stark	„	schwach
3994 +	fehlt	„	fehlt
3884 —	schwach	fehlt	„
3857 +	fehlt	„	„
3805 +	„	mittel	„
3755 +	„	fehlt	„
3710 +	„	„	„
3671 +	„	„	„

Es sind in dieser Tabelle die Banden der zweiten positiven Gruppe mit dem Zeichen +, die Banden der negativen Gruppe mit dem Zeichen — versehen. Man kann aus der Tabelle das folgende allgemeine Resultat ableiten:

Die Banden der zweiten positiven Gruppe werden stark angeregt nur von Kathodenstrahlen, deren Geschwindigkeit gering (von etwa 20 Volt abwärts) ist; schnellere Kathodenstrahlen regen diese Banden nur äußerst schwach, Kanalstrahlen überhaupt nicht an. Umgekehrt werden die negativen Banden am stärksten angeregt von den schnellen Kathodenstrahlen, bedeutend schwächer von langsamen Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen.

Im einzelnen ist noch zu bemerken, daß einige der Banden, besonders die bei 4094, 3857 bis 3671 von Kathodenstrahlen überhaupt nicht angeregt zu werden scheinen, während sie im Geißlerrohr in der positiven Säule ebenso intensiv wie alle übrigen emittiert werden; ferner ist zu der Tabelle zu bemerken, daß bei 4200 nach den Angaben von Kayser nahe zusammen eine positive und eine negative Bande liegen, von denen offenbar die positive Bande überwiegt. Endlich habe ich noch an einigen Banden merkwürdige Verschiedenheiten in der Anregung der verschiedenen Teile derselben Bande bemerkt, über die ich Genaueres jedoch erst nach weiteren Versuchen mit größerer Dispersion mitteilen möchte.

3. Resultate von Kohlebanden. Der Kohlenstoff und seine Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zeigen bekanntlich eine große Anzahl sehr schön ausgebildeter Bandenspektra, von denen die noch am genauesten bekannten die Spektren der Kohle selbst (Swansches Spektrum), des Kohlenoxyds, des Cyans und gewisser $(C + H)$-Verbindungen sind. Die Banden des Kohlenoxyds wurden unschwer erhalten in CO, das in der üblichen Weise aus Na-Formiat hergestellt war. Die übrigen Spektra erhielt ich nach manchen vergeblichen Versuchen mit den Dämpfen von Alkohol, Äther, Petroleum usw. durch Verwendung von Leuchtgas, das zur Trocknung über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Ich mußte dabei jedoch auf die Durchströmungsmethode verzichten, da ich bei ihrer Anwendung stets nur die Linien und Banden der Kohle, des Stickstoffs und Sauerstoffs erhielt; es ist dies wohl durch eine Dissoziation der C-Verbindungen an dem glühenden Platinstreifen der Kathode zu erklären, an dem das Leuchtgas in langsamem Strom vorbeiströmte. Befriedigende Resultate ergab dagegen die bereits oben erwähnte Methode, den Druck durch Vergrößerung des Entladungsraumes konstant zu halten; zu diesem Zwecke war mit dem Entladungsraum ein großer, etwa 5 Liter fassender Glasballon durch ein kurzes und weites Rohr dauernd verbunden.

Die erhaltenen Aufnahmen zeigten neben den Banden des Swanschen Spektrums, des Kohlenoxyds, des Cyans und der mit ε und ζ bezeichneten Banden des $(C + H)$ eine große

Zahl weiterer Banden unbekannter Herkunft. Als allgemeines Resultat ergab sich, daß alle diese Banden in gleicher Weise von dem schnellen und langsamen Strahl angeregt werden. Im Spektrum der Kanalstrahlen treten neben den Linien des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und der Kohle sehr schwach die Banden des Cyans, des Swanschen Spektrums und des $(C+H)$ auf, nicht dagegen die Banden des CO. Außerdem treten hier in auffallender Weise eine Reihe nach rot abschattierter Banden hervor, die nach der bei der geringen Dispersion naturgemäß nur ungenauen Bestimmung ihrer Lage wohl dem Schwefel angehören dürften.

4. Aus einer Diskussion des erhaltenen Beobachtungsmaterials ergeben sich die folgenden Möglichkeiten einer Deutung. Das Verhalten der Spektra der Kohlenstoffverbindungen findet seine einfachste Erklärung, wenn wir mit Stark annehmen, daß die Träger dieser Bandenspektra die Moleküle der betreffenden Verbindungen sind. Bei dem Prozeß der Leuchtanregung durch Elektronenstoß (d. h. im Kathodenstrahl) werden diese Trägermoleküle nicht zerstört. Im Kanalstrahl dagegen kann eine Dissoziation derselben stattfinden, wie z. B. bei den CO-Molekülen; andere Moleküle, wie das Cy und gewisse $(C+H)$-Moleküle sind dagegen stabiler und werden sicher nicht bei jedem lichterregenden Zusammenstoß dissoziiert. Es ist diese Folgerung auch in Übereinstimmung mit dem durch $\frac{e}{m}$ Messungen erhaltenen Befund, daß zwar Cy- und $(C+H)$-Moleküle, nicht aber CO-Moleküle in Kanalstrahlen vorhanden sind.

Während man bei den Kohlenstoffverbindungen also mit einer derartigen einfachen Hypothese der verschiedenen Dissoziierbarkeit auskommt, scheinen die Verhältnisse komplizierter zu liegen beim Stickstoff. Wenn man etwa die positiven Banden dem im schnellen Kathodenstrahl und Kanalstrahl dissoziierbaren N-Molekül, die negativen Banden dem Atom zuschreibt, so gibt sich ohne neue Hypothese keine Erklärung der Tatsache, daß die negativen Banden im schnellen Kathodenstrahl stärker angeregt werden als im langsamen. Die Analogie im Verhalten der positiven und negativen Banden mit den Bogen- und Funkenlinien vieler Elemente läßt nun noch eine andere, von Stark[1]) für diese Linien vorgeschlagene Annahme diskutabel erscheinen, nämlich die, daß der Ladungszustand des Trägers von Einfluß ist auf die Natur des ausgesandten Spektrums, und daß die negativen Banden (Funkenlinien) höherwertigen, die positiven Banden (Bogenlinien) niedrigwertigen positiven Trägern zuzuschreiben sind. Es ist allerdings zu bemerken, daß hierbei eine große Schwierigkeit auftritt. Denn es ist m. E. schwer einzusehen, warum dann die positiven Banden[1]) nicht ebenso stark von den schnelleren wie von den langsameren Strahlen angeregt werden sollten, wenn man nicht noch zu einer Hilfshypothese etwa im Sinne einer „selektiven Ionisation durch Stoß" seine Zuflucht nimmt. Eine derartige Hilfshypothese hat in der Tat Stark bereits eingeführt[2]).

1) Z. B. in Atomdynamik, Bd. II (Leipzig, S. Hirzel 1911).

Zusammenfassung.

1. Es wird die von Gehrcke und dem Verf. angegebene Methode des gebremsten Kathodenstrahls experimentell vervollkommnet und zum Studium der Anregungsbedingungen einiger Bandenspektra durch schnelle und langsame Kathodenstrahlen und durch Kanalstrahlen benutzt.

2. Die Stickstoffbanden der zweiten positiven Gruppe werden stark angeregt durch langsame Kathodenstrahlen (Geschwindigkeit kleiner als etwa 20 Volt), nur sehr schwach von schnelleren Strahlen und überhaupt nicht von Kanalstrahlen. Umgekehrt werden die Banden der negativen Gruppe am stärksten angeregt von schnellen Kathodenstrahlen, wesentlich schwächer von langsamen Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen.

3. Die Banden des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen zeigen keinen Unterschied in der Anregung durch schnelle und langsame Kathodenstrahlen. Durch Kanalstrahlen werden die Cy-, $(C+H)$- und die Swanschen Banden zwar nur schwach, die CO-Banden aber überhaupt nicht angeregt.

4. Das Beobachtungsmaterial wird auf Grund der von Stark vertretenen Anschauungen über die Träger der Bandenspektra diskutiert.

Die Untersuchung wurde zum größten Teil mit Mitteln ausgeführt, welche ich dem Solvay-Institut verdanke, es sei mir erlaubt, auch hier meinen besten Dank auszusprechen.

1) Und ebenso natürlich die Bogenlinien der Metalle. Vgl. Janicki und Seeliger, Ann. d. Phys. **44**, 1151, 1914.

2) Die Atomionen chemischer Elemente. Springer 1913

Charlottenburg, Januar 1915.

(Eingegangen 21. Januar 1915.)

Über den Einfluß von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle nach einer Theorie von E. Grüneisen.

Von Bengt Beckman.

Wenn man von dem Ausdruck der Elektronentheorie für die elektrische Leitfähigkeit (σ)

$$\sigma = \frac{e^2 N l}{2 m u} \qquad (1)$$

ausgeht, wird der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit

$$a = \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial p} - \frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial p} + \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p} \qquad (2)$$

(m Masse, u Geschwindigkeit, e Ladung, l Weglänge, N Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter). Bei den Metallen, mit Ausnahme von Wismut, ist die Konstante a positiv. Nach den Messungen von E. Wagner[1]) über die Änderung der Thermokraft mit Druck würde aus der elektronentheoretischen Formel hervorgehen, daß das erste Glied der rechten Seite im Verhältnis zum Druckkoeffizienten klein ist. Die Summe der beiden letzten Glieder würde also positiv sein, d. h. die Beweglichkeit der Elektronen wächst mit dem Druck. Diese Vermehrung der Beweglichkeit folgt nach E. Grüneisen[2]) daraus, daß die Amplituden der Atomschwingungen durch die Kompression vermindert werden. Grüneisen hat eine interessante Beziehung für den Druckkoeffizienten gegeben, die eine theoretische Berechnung der Konstante a, wenigstens approximativ, gestattet. Er findet:

$$a = \left(\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_S + \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_S - \varkappa_S + \frac{1}{C_p}\frac{\partial v}{\partial T}(1 + \alpha_T T); \qquad (3)$$

$\varkappa_S$ ist die adiabatische Kompressibilität, $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$ der Volumausdehnungskoeffizient, C_p die Atomwärme, w der Widerstand, $\alpha_T = \frac{1}{w}\frac{\partial w}{\partial T}$ der Temperaturkoeffizient bei der absoluten Temperatur T, v das Atomvolumen.

Bei Vergleichung der berechneten Werte des Koeffizienten a mit den experimentellen, vernachlässigt Grüneisen das erste Glied $-\frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_S$. Das zweite Glied nimmt er aus den Beobachtungen von E. Wagner. Grüneisen findet, „daß die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung überraschend gut ist, so daß man sich versucht fühlt die oben gemachten Annahmen für richtig, z. B. auch die Vernachlässigung von $\frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_S$ für berechtigt zu halten". Die Formel gibt bei Gold, Silber, Aluminium und Kupfer gute Übereinstimmung. Für Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt gibt die Theorie zu kleine Werte.

Um ein größeres Material zur Prüfung der Grüneisenschen Beziehung zu erhalten, habe ich noch drei Metalle untersucht, Zinn, Eisen und Palladium — das letzte in Zusammenhang mit einer Arbeit über die Änderung des Koeffizienten a bei dem System Palladium-Wasserstoff.

Die Messungen der Änderung des Widerstands bei Druck sind auf dieselbe Weise ausgeführt wie bei meinen früheren Arbeiten[1]). Das Resultat ist aus Tab. 1—3 ersichtlich. Die Druckeinheit ist 1 Atm. Die Widerstandsänderung wird durch

$$D = \lg \text{nat} \frac{w_1}{w_p} \qquad (4)$$

repräsentiert. (w_1 = Widerstand bei $p = 1$, w_p bei p Atm.) Für D hat man die Relation

$$D = a' p' + b p^2, \qquad (5)$$

wo a', b zwei Konstanten sind; bp^2 ist nur ein Korrektionsglied. Weiter ist

$$a = a' + \frac{1}{3}x. \qquad (6)$$

Die Messungen gelten bei der Temperatur 0° C.

Tabelle I.

Zinn, rein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

p in Atm.	D	$D/p_{\text{beob.}}$
565	53.6×10^{-4}	94.9×10^{-7}
713	68.8	96.7
893	83.9	94.0
1077	100.3	93.2
1116	107.3	96.2
1264	121.2	95.8
1253	118.9	94.9
1448	139.1	96.0
1495	143.3	95.9
1599	150.9	94.4
1754	167.3	95.5
1938	183.0	94.5
1980	189.4	95.7
2090	198.0	94.7

$a' = 95{,}15 \times 10^{-7}$.

Tabelle II.

Eisen, rein von Kohlswa, Schweden.

p in Atm.	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
425	10.65×10^{-4}	25.05×10^{-7}	24.90×10^{-7}
778	19,1	24,55	24,45
926	22,55	24,35	24,30
1033	24,6	23,80	24,15
1154	27,6	23,90	24,00
1238	29,85	24,10	23,90
1423	34,0	23,85	23,65
1544	36,4	23,55	23,50
1633	38,35	23,50	23,40
1851	43,0	23,20	23,15
1780	43,2	23,10	23,10
1930	44,3	22,95	23,05
1974	45,75	23,15	22,95
2016	46,1	22,85	22,90
2082	47,75	22,90	22,85
2097	48,00	22,90	22,85

$a' = 25{,}45 \times 10^{-7}$, $b = -12{,}3 \times 10^{-11}$.

1) E. Wagner, Ann. d. Phys. (4) 27, 955, 1908.
2) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 186, 1913.

1) B. Beckman, Inaug.-Diss. Upsala Univ. Årsskrift 1911. Ark. f. Mat., Astr. och Fys. Bd. 7, No. 42, 1912. Internat. Zeitschr. f. Metallographie, 1914, p. 246.

Tabelle III.

Palladium, rein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

p in Atm.	D	$D/p_{beob.}$	$D/p_{ber.}$
567	$12{,}8 \times 10^{-4}$	$22{,}55 \times 10^{-7}$	$22{,}55 \times 10^{-7}$
749	16,8	22,40	22,50
964	21,7	22,50	22,45
1095	24,6	22,45	22,40
1234	27,7	22,45	22,35
1318	29,3	22,25	22,35
1560	34,7	22,25	22,30
1603	35,9	22,40	22,25
1882	41,6	22,10	22,20
1990	44,45	22,30	22,15
2002	44,4	22,15	22,15
2072	45,9	22,15	22,15
2075	45,95	22,15	22,15

$a' = 22{,}68 \times 10^{-7}$, $b = -2{,}55 \times 10^{-11}$.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{w}\frac{\partial w}{\partial T}$ wurde auch im Intervall 0^0 bis 100^0 C gemessen.

In Tab. 4 habe ich für alle bisher untersuchten Metalle, mit Ausnahme von Quecksilber und Wismut, die nach Grüneisens Formel berechneten Werte des Druckkoeffizienten und die dabei angewandten Konstanten angegeben. (Zu der von Grüneisen veröffentlichten Vergleichung Tab. 1, S. 198, kommen hier noch vier Metalle, Zinn, Palladium, Eisen und Zink.)

Die angeführten Werte des Ausdehnungskoeffizienten, der Kompressibilität und der Atomwärme sind aus einigen früheren Arbeiten von Grüneisen[1]) genommen. Für diejenigen Metalle, für welche die Angaben einer Konstante sehr verschieden sind, habe ich den größten und kleinsten Wert eingeführt. Die beobachteten Werte des Druckkoeffizienten rühren von E. Lisell[2]), W. E. Williams[3]) und mir[4]) her. Lisell und Williams haben den Temperaturkoeffizienten leider nicht gemessen. Die Werte des Koeffizienten α für Blei, Aluminium, Zink, Kupfer und Nickel sind von J. Dewar und J. A. Fleming[5]) genommen. Alle Angaben gelten für 0^0 C. Der Druckkoeffizient bezieht sich auf die Druckeinheit 1 Atm. Alle anderen Konstanten sind in C. G. S. angegeben.

Die Messungen des Druckkoeffizienten sind immer an gezogenen Drähten mit oft sehr kleinem Diameter gemacht, also einem ganz anderen Material als bei Bestimmungen von Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilität. Als Bedingung für die Relation (6) wird vorausgesetzt, daß der Draht sich bei der Kompression wie ein isotroper Körper zusammenzieht, was nur approximativ richtig ist. Bei den Metallen, für welche $\frac{x}{3a}$ ziemlich groß ist, kann hier ein beträchtlicher Fehler eingeführt werden.

Die Grüneisensche Beziehung (3) gibt, wie vorher gesagt, für Gold, Silber, Aluminium und Kupfer übereinstimmende Werte. Die Abweichung bei Gold und wohl auch bei Kupfer ist aus der Verschiedenheit des Materials zu erklären.

Von Nickel hat Lisell zwei Drähte untersucht. Der letztere, $Ni\,2$, ist nicht rein und hat einen viel niedrigeren Wert gegeben als der erstere, $Ni\,1$, bei welchem bei der Analyse fremde Metalle nicht zu finden waren. Für $Ni\,2$ hat Lisell den Temperaturkoeffizienten bestimmt, aber nicht für $Ni\,1$. Für $Ni\,1$ habe ich den α-Wert nach Dewar und Fleming eingesetzt. Die Formel gibt bei Nickel einen zu hohen Wert.

Tabelle IV.

Metalle	v	$\left[\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial p}\right]_T$	x	C_p	$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$	α	$a_{ber.}$	$a_{beob.}$
Pb	18,3	$+0{,}7 \times 10^{-13}$	24×10^{-13}	$26{,}7 \times 10^{7}$	$\begin{cases} 82 \times 10^{-6} \\ 86 \end{cases}$	40×10^{-4}	$\begin{cases} 101 \times 10^{-7} \\ 107 \end{cases}$	152×10^{-7}
Sn	16,3	$-0{,}1$	19	26,2	$\begin{cases} 64 \\ 75 \end{cases}$	43	$\begin{cases} 69{,}5 \\ 85 \end{cases}$	101,5
Cd	13,0	$+4{,}2$	21	25,8	$\begin{cases} 86 \\ 130 \end{cases}$	38	$\begin{cases} 73{,}5 \\ 120{,}5 \end{cases}$	102,5
Ag	10,3	$+1{,}0$	9,8	24,8	55	39	39,7	39,6
Au	10,3	$+0{,}5$	6,4	25,6	42	37	28,9	30,0
Al	10,0	$-0{,}1$	14	24,4	65	41	43,8	43,5
Zn	9,2	$+4{,}7$	(17)	24,9	$\begin{cases} 78 \\ 50 \end{cases}$	41	$\begin{cases} 50{,}5 \\ 28{,}5 \end{cases}$	67,8
Pt	9,1	$+2{,}2$	6,4	26,1	26 5	39	15,5	20,4
Pd	8,9	$+2{,}6$	5,7	25,4	34 5	34	20,9	24,6
Fe	7,2	$+1{,}5$	6,1	25,1	33,6	48	18,3	27,4
Cu	7,1	$+0{,}4$	7,5	24,2	48	43	24,3	21,8
Ni	6,6	$+1{,}1$	5,7	26,4	38	$\begin{cases} 56 \\ 41 \end{cases}$	20,0 / 16,2	16,1 / 14,1

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 211 u. 393, 1908; **33**, 33, 65 u. 1239, 1910. 2) E. Lisell, Upsala Univ. Årsskrift, 1903. 3) W. E. Williams, Phil. Mag. (6) **13**, 635, 1907. 4) B. Beckman, l. c. 5) J. Dewar und J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36**, 271, 1893.

Bei Platin, Palladium und Eisen ist der berechnete Wert viel zu niedrig, was nicht aus der Verschiedenheit des Materials zu erklären ist. Dies ist auch der Fall bei Blei, Zinn und Zink, wie auch bei Quecksilber. Bei Zinn, Zink und Kadmium geben die Messungen des Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenem Material ganz verschiedene Resultate. Bei einem Kadmiumstab hat Grüneisen[1]) einen sehr hohen Wert des Ausdehnungskoeffizienten bekommen; wird dieser benutzt, würde der Druckkoeffizient einen größeren Wert bekommen als den von mir beobachteten. Mit einem Werte des Ausdehnungskoeffizienten von W. Voigt[2]) aber wird der berechnete Wert viel zu niedrig.

Bisher ist das Glied $\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial p}$ ganz vernachlässigt worden. Setzt man nach W. Wien[3])

$$\frac{1}{2}mu^2 = h\nu_m, \qquad (7)$$

wo ν_m die Eigenperiode der Atomschwingungen ist, so folgt

$$\left(\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{2}\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (8)$$

Der berechnete Wert wird kleiner als in den Tabellen; die Übereinstimmung, Nickel ausgenommen, also schlechter.

Die in Tab. 4 berechneten Werte, mit Ausnahme derjenigen für Nickel und Kupfer, sind zu niedrig. Wenn die Beziehung von Grüneisen richtig ist, würde also das Glied $-\left(\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s$ einen positiven Wert haben, der bei einigen Metallen, z. B. Blei, recht beträchtlich ist. Bei Kompression wäre die Elektronengeschwindigkeit kleiner, d. h. der Druck wirkte in dieser Hinsicht als eine Temperaturerniedrigung.

Nach Grüneisen würde auch die Gleichung (6) bei niedriger Temperatur gelten. Bei Blei ist der Druckkoeffizient bei dem Siedepunkt des Wasserstoffs und Sauerstoffs von H. Kamerlingh Onnes und mir gemessen[1]). Für unseren Bleidraht ist bis auf 4 Proz. der Faktor $1 + \alpha T$ im ganzen Temperaturgebiet konstant. Nach einer Beziehung von Grüneisen[2]) hätte auch der Quotient $\frac{1}{C_p}\frac{\partial v}{\partial T}$ approximativ konstanten Wert. Der Druckkoeffizient wäre also bei niedrigen Temperaturen wenig veränderlich. Der Ausdehnungskoeffizient ist von Ch. L. Lindemann[3]) bis auf $T = 20{,}4^0$ gemessen. Rechnet man mit seinem Resultate, würde der Druckkoeffizient bei Sauerstofftemperatur einen wenig niedrigeren Wert bekommen als bei dem Eisschmelzpunkt. Dies spricht gegen die Beobachtungen, nach welchen die Konstante von $a = 152 \times 10^{-7}$ für $T = 273^0$ bis auf $a = 231 \times 10^{-7}$ für $T = 90^0$ steigt. Für $T = 20{,}3^0$ kann man aus den experimentellen Daten kaum einen Wert des Koeffizienten $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$ extrapolieren und also keine Berechnung nach der Formel (3) durchführen. Die Beobachtungen geben für den Druckkoeffizienten den Wert $a = 175 \times 10^{-7}$; die Konstante ist also bei dem Siedepunkt des Wasserstoffs kleiner als bei Sauerstofftemperaturen.

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 33, 1910.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **49**, 697, 1893.
3) W. Wien, Sitzber. d. Berl. Akad. 1913, S. 184.

Zusammenfassung.

Die Grüneisensche Beziehung (3) gibt bei den Metallen, Wismut und Quecksilber ausgenommen, die richtige Größenordnung des Druckkoeffizienten. Mit Ausnahme von Gold, Silber, Aluminium und Kupfer, für welche sie streng gilt, ist die Beziehung als eine erste Annäherung zu betrachten.

1) H. Kamerlingh Onnes und B. Beckman, Communications, Leiden, No. 132b, 1912.
2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 211, 1908.
3) Ch. L. Lindemann, diese Zeitschr. **12**, 1197, 1911; siehe auch K. Scheel und W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 1, 1914.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1915.

(Eingegangen 29. Januar 1915.)

BESPRECHUNGEN.

O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. (Sammlung Vieweg, Heft 9/10.) X u. 140 S. 8° mit 50 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1914. M. 5.—

Das vorliegende Doppelheft der sehr interessanten Sammlung Vieweg enthält einen zusammenfassenden Bericht über die hochbedeutsamen, noch in voller Entwicklung befindlichen Versuche O. Lummers, einerseits die Temperatur der Kohleelektroden (speziell der positiven) eines elektrischen Lichtbogens möglichst zu steigern und andererseits den Kohlenstoff zu verflüssigen bzw. im flüssigen Zustand zu studieren.

Was das erste Problem anlangt, so ist bereits seit langem bekannt, daß die Temperatur der positiven Kohleelektrode eines bei 1 Atm. Druck brennenden Lichtbogens auch bei starker Variation der Strom-

stärke und der Bogenlänge so gut wie konstant bleibt. Man kann dies durch Betrachtung der Helligkeit der Kohleelektrode konstatieren. Lummer stellte mit Hilfe seines Interferenzphotometers fest, daß z. B. bei einer positiven Homogenkohle von 17,5 mm Durchmesser und einer Variation der Stromstärke von 10 bis 68 Ampere (bzw. der Lichtbogenlänge von 1 bis 18 mm) die Helligkeit der positiven Elektrode innerhalb der photometrischen Einstellungsgenauigkeit konstant blieb, also die Temperatur nur sehr wenig variieren konnte. Durch eine Steigerung der in den Lichtbogen hineingeschickten Energie ist also eine Temperatursteigerung der Kohleelektrode nicht zu erreichen. Ein anderer möglicher Weg zeigt sich, wenn man die beobachtete Temperaturkonstanz zu erklären sucht. Man hat vermutet, daß die Temperatur der positiven Kohleelektrode ihre Sublimationstemperatur bei 1 Atm. Druck ist. Es müßte dann die Elektrodentemperatur vom Druck der umgebenden Atmosphäre abhängen, mit sinkendem Druck müßte sie kleiner, mit steigendem Druck größer werden. Lummer beabsichtigte diese Konsequenz experimentell zu prüfen, wozu er in erster Linie die Temperaturmessung der Kohleelektrode exakt ausgestalten mußte. Lummer studierte zuerst die Gesamtstrahlung von Glühlampenkohlefäden. In einen Kohlefaden, der in einem elektrisch geheizten, mit Le Chatelierschen Thermoelement versehenen Kohlerohr ausgespannt war, wurde solange elektrische Energie hineingeschickt, bis der Kohlefaden nicht mehr zu sehen war, er also die Temperatur des Kohlerohres angenommen hatte. Aus der bekannten Heizenergie des Glühfadens, die insgesamt ausgestrahlt wird, aus seiner bekannten Oberfläche und Temperatur, ergab sich für das beobachtete Temperaturintervall von 1300 bis 1700° abs., daß die Gesamtstrahlung nicht die eines schwarzen Körpers ist, also nicht durch die Gleichung

$$0{,}2388 \cdot \mathcal{J} \cdot V = 1{,}38 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^4$$

($\mathcal{J}$ Stromstärke, V Spannung, F Oberfläche, T Temperatur), sondern durch die Gleichung:

$$0{,}2388\, \mathcal{J} \cdot V = 0{,}725 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^4 \qquad (1)$$

dargestellt wird. Der Kohlefaden strahlt wie ein grauer Körper. Nunmehr konnte Lummer die Beziehung zwischen Flächenhelligkeit des Glühfadens und seiner Temperatur leicht festlegen, indem er den Faden einerseits photometrierte und andererseits aus der hineingeschickten Energie und der gemessenen Oberfläche die Temperatur nach Gleichung 1 berechnete. Er verfolgte die Beziehung zwischen Helligkeit und Temperatur zwischen 1700 und 2900° abs. und drückte sie mathematisch durch die Gleichung:

$$\frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x \qquad (2)$$

aus, wo H die Flächenhelligkeit ist und x nur für kleine Temperaturintervalle konstant bleibt. Lummer fand so die folgende Tabelle:

Absol. Temp.		1700	1800	1900	2000	2100	2200
	x	33	28	22,5	19	16,2	14
2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	
12	10	9,3	8,8	8,5	8,5	8,5	

Lummer führte dann in sehr interessanter Weise den Beweis, daß auch die Bogenlampenkohle als grauer Körper strahlt. Er vergleicht für eine bestimmte Wellenlänge mittels eines Lummer-Brodhunschen Spektralphotometers die Helligkeit eines schwarzen Körpers (gleichmäßig geheizter Hohlraum mit kleiner Öffnung) bekannter Temperatur mit der Helligkeit der positiven Kohleelektrode eines bei 1 Atm. Druck in gewöhnlicher Weise brennenden Lichtbogens; dieser Vergleich wird für eine Reihe steigender Temperaturen des schwarzen Körpers durchgeführt. Trägt man sich die reziproken Werte der Temperaturen als Abszissen und die Logarithmen der Helligkeit des schwarzen Körpers, ausgedrückt als Bruchteil oder Vielfaches der Helligkeit der konstanten Vergleichslichtquelle (positive Kohleelektrode), als Ordinaten auf, so erhält man die sogenannte logarithmische Isochromate, welche für den schwarzen Körper geradlinig ausfällt. Lummer nimmt nun für verschiedene Wellenlängen die logarithmischen Isochromaten des schwarzen Körpers für ein möglichst großes Temperaturintervall auf. Verlängert man alle Isochromaten geradlinig nach dem Gebiet der nicht beobachteten höheren Temperaturen, so schneiden sie sich alle in einem Punkte, welcher zur Temperatur 4200° C gehört. Damit ist der Nachweis geführt, daß erstens die wahre Temperatur der positiven Kohleelektrode 4200° C ist und daß sie ebenso wie der Glühlampenfaden als grauer Körper strahlt. Denn nur wenn die Vergleichslichtquelle (Kohleelektrode) als grauer (oder schwarzer) Körper strahlt, ergibt sich, daß die Helligkeit des schwarzen Körpers bei einer bestimmten Temperatur für sämtliche Wellenlängen dasselbe Verhältnis zur Helligkeit des Vergleichskörpers aufweist. Die Temperatur, für welche dies der Fall ist, muß dann die wahre Temperatur der Vergleichslichtquelle sein (Lummer-Pringsheimsche Methode der wahren Temperaturbestimmung).

Nachdem Lummer auf diese Weise die graue Strahlungsnatur der Kohleelektrode nachgewiesen hat, verwendet er zu ihrer Temperaturbestimmung bei allen wechselnden Versuchsumständen, die früher für den grau strahlenden Glühlampenkohlefaden gefundenen Gesetze. Die Berechnung höherer Temperaturen als 2900° abs. aus der photometrisch gemessenen Helligkeit der Gesamtstrahlung von glühender Kohle stellt eine Extrapolation des obigen Gesetzes (Gleichung 2) dar und ist daher mit Unsicherheit behaftet. Lummer berechnete höhere Temperaturen aus der gemessenen Helligkeit der Kohleelektrode einerseits unter der Annahme, daß x (Gleichung 2) bei höheren Temperaturen konstant den Wert 8,5 behält, andererseits unter der Annahme, daß x mit steigender Temperatur eine ebensolche Abnahme zeigt, wie sie strahlungstheoretisch für einen schwarzen Körper berechnet werden kann. Beide Berechnungen ergeben natürlich ziemlich erhebliche Unterschiede.

Durch Variation des atmosphärischen Druckes, unter welchem der elektrische Lichtbogen brennt, konnte nun Lummer eine sehr große Temperaturvariation der positiven Kohleelektrode erzielen. Er variierte den Druck von 0,1 bis etwa 22 Atmosphären und erreichte hiermit eine Variation der Helligkeit der positiven Kohleelektrode von 0,6 bis 18,0, wenn ihre Helligkeit bei 1 Atm. mit 1,0 bezeichnet wird. Die zugehörige Variation der Temperaturen berechnet sich aus Gleichung 2 unter Zugrundelegung von $H_1 = 1$ und $T_1 = 4200°$ abs. (bei 1 Atm. Druck) sowie eines konstanten Wertes von 8,5 zu 3900 bis 5900° abs.; bei Annahme von Veränderlichkeit des x-Wertes nach Art eines schwarzen Körpers berechnete Lummer aber die höchste erreichte Temperatur (bei 22 Atm.) zu 7500° abs., womit die wahre Sonnentemperatur, die Lummer auf 5900° abs. schätzt, erreicht, bzw. beträchtlich überschritten ist.

Aus den Versuchen Lummers scheint hervorzugehen, daß auch bei anderen Drucken als 1 Atm. die Stromstärke die Temperatur der positiven Kohleelektrode nur relativ wenig beeinflußt. Trotzdem darf man jedoch nicht annehmen, daß die zu jedem

Druck gehörige Temperatur eine Sublimationstemperatur ist. Die Konstanz der Temperatur gilt nämlich nur bis zu einer gewissen Stromstärke, unter welche man nicht hinabgehen darf. Wenigstens ist dies für das Druckintervall von $^1/_3$ bis 2 Atm. nachgewiesen. Erniedrigt man nämlich die Stromstärke bis zu einem mit dem Druck wechselnden Grade, so wird die Spitze der positiven Kohleelektrode bis zu einer geringen Tiefe dünnflüssig, d. h. die Temperatur ist beträchtlich gestiegen. Die Konstanz der Temperatur der Kohleelektrode oberhalb der „kritischen" Stromstärke darf demnach nicht auf die Konstanz des Druckes zurückgeführt werden. Vielmehr ist sie wahrscheinlich auf die elektrischen Entladungsverhältnisse zurückzuführen. Bleibt man z. B. bei 1 Atm. Druck über der kritischen Stromstärke, so bleibt bei Variation der Stromstärke die Stromdichte auf der Flächeneinheit der Kohleelektrode ungefähr konstant, während die glühende Fläche der Kohle der Zunahme der Stromstärke proportional wächst. Mit Variation der Stromstärke würde also die Temperatur der Kohleelektrode konstant bleiben und nur die Ausdehnung der hohen Temperatur über die Kohlenoberfläche wachsen. Sinkt die Stromstärke unter die kritische, welche bei 1 Atm. beträchtlich unter der normalen Belastungsstromstärke liegt, so nimmt die Ausdehnung der glühenden Fläche stark ab, aber die Stromdichte steigt, so daß die glühenden Partien viel heißer werden und schmelzen. Die Änderung der Temperatur der Kohleelektrode mit dem Druck würde dann darauf zurückzuführen sein, daß der variable Druck die elektrischen Entladungsverhältnisse verschieden gestaltet. Dieser Druckeinfluß auf die Temperatur der Kohlenelektrode ist jedoch noch nicht genügend aufgeklärt.

Das Schmelzen des Kohlenstoffs, das bisher nur zwischen $^1/_3$ und 2 Atm. festgestellt werden konnte, wurde in objektiver Weise dadurch beobachtet, daß durch ein Objektiv ein 30fach vergrößertes Abbild des Kraters auf einen Gipsschirm geworfen wurde. Lummer hat auch zahlreiche wunderschöne photographische Aufnahmen des schmelzenden Kraters gemacht, welche dem Heft beigegeben sind. Lummer stellte fest, daß die dünnflüssige Schmelze wenig leuchtete und daß sich in ihr zahlreiche sehr helle, ungefähr sechseckige Körperchen (Durchmesser etwa 0,1 mm) lebhaft bewegten. Lummer vermutet, daß diese Körperchen Graphitkristalle sind, die sich auf dem kälteren Grund der Schmelze abscheiden. Die wahre Temperatur der Schmelze und der „Graphitkristalle" ist bis jetzt nicht feststellbar, da man ihr Emissionsgesetz nicht kennt. Jedoch wurde konstatiert, daß die Helligkeit der leuchtenden „Graphitkristalle" vom Druck kaum abhängt. Dies würde dafür sprechen, daß die Temperatur der „Graphitkristalle" gleich dem Schmelzpunkt des Graphits ist. Das Schmelzphänomen wurde in gleicher Weise mit den verschiedensten reinsten, analysierten, „amorphen" Kohlesorten, mit Graphit und mit glasklaren Diamanten beobachtet. Es wurde auch in verschiedenen Gasen (N_2, O_2, CO_2) und auch an der negativen Kohleelektrode unter geeigneten Versuchsbedingungen konstatiert. Das Erstarrungsprodukt der Schmelze war in allen Fällen, wie chemisch nachgewiesen wurde, Graphit.

Das Schmelzphänomen konnte, wie erwähnt, weder unter $^1/_3$ Atm. noch über 2 Atm. beobachtet werden. Nimmt man an, daß von 2 Atm. bis zu den höchsten beobachteten Drucken von 22 Atm. die Kohleelektrode ganz und gar keine Schmelze aufweist, so müßte die Erweichung der „amorphen" Kohle erst oberhalb 5900°, bzw. 7500° abs. eintreten. Möglicherweise ist die Schmelze bei hohen Drucken zwar vorhanden, aber schwer beobachtbar. Da aber bei 2 Atm. Druck, bei welchen noch unter geeigneten Bedingungen Festbleiben der Kohleelektrode, bei veränderten Bedingungen aber Schmelzen zweifellos konstatiert wurde, die feste Kohleelektrode nach der Berechnung von Gleichung 2 eine Temperatur von 4700° abs. hat, so muß die Erweichung jedenfalls erst über dieser Temperatur erfolgen. Wenn somit auch die äußerst interessante Verflüssigung des Kohlenstoffs Lummer unter verschiedenen Bedingungen gelungen ist, so sind wir vorläufig doch noch nicht imstande, den Schmelzpunkt der kristallisierten Kohlenstoffmodifikationen, bzw. das Erweichungsintervall der amorphen Kohle auch nur annähernd anzugeben.

Der Wert des Heftes, welches, wie erwähnt, erst in vorläufiger Weise über die Versuche Lummers, die das dem Experiment zugängliche Temperaturgebiet außerordentlich erweitert und das alte Problem der Verflüssigung der Kohle gelöst haben, berichtet, wird durch die zahlreichen schönen Photographien des Schmelzphänomens, sowie der Versuchsanordnungen noch beträchtlich erhöht. K. Jellinek.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. Erich Ebler zum a. o. Professor der Chemie an der Universität Frankfurt a. M., der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Professor Dr. Erich Salkowski zum etatsmäßigen Professor der darstellenden Geometrie an der Technischen Hochschule Hannover.

Verliehen: Den Privatdozenten an der Universität München Dr. Ernst Wagner (Physik) und Dr. Alfred Heiduschka (pharmazeutische und angewandte Chemie), sowie den Privatdozenten für Chemie an der Universität Würzburg Dr. Bruno Emmert und Dr. Johann v. Halban der Titel Professor.

Gestorben: Der Assistent am Physikalischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Wien und Mitglied des Instituts für Radiumforschung daselbst Dr. Wilhelm Michl, der emer. ord. Professor der technologischen Chemie an der Universität Kiew Dr. Nikolaj Andrejevič Bunge (am 13. Januar), der frühere ord. Professor an der Polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen Dr. Niels Steenberg (am 6. Februar), Professor Dr. Gustav Kraemer, einer der führenden Männer der deutschen chemischen Industrie, in Berlin.

Anzeigen.

Mit einer Umarbeitung meiner **„Ziele der Leuchttechnik"** behufs vermehrter Neuauflage beschäftigt, bitte ich die Herren Kollegen und alle Interessenten, mir Ihre diesbezüglichen **Separata und geeignetes Material** zusenden zu wollen.

Dr. Otto Lummer,
Breslau, Goeppertstraße 1.

Für die Redaktion verantwortlich i. V. Professor Dr. Max Born in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.